

NEUES ZUR CHEMIE DER CARBENOIDE DES ZINKS, ALUMINIUMS UND LITHIUMS

Karl Heinz Schmid

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555616_0018

NEUES ZUR CHEMIE DER CARBENOIDE
DES ZINKS, ALUMINIUMS UND LITHIUMS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Karl Heinz Schmid
aus Ravensburg

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck
Tag der mündlichen Prüfung: 14. 10. 1977

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen
im Institut für Organische Chemie der Universität München in der
Zeit von Mai 1971 bis Oktober 1976 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich für die mir stets erwiesene Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit sowie für die großzügige persönliche Förderung.

Großen Dank schulde ich Herrn H. Huber für seine stetige Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung gaschromatographischer Probleme.

Ferner gilt mein Dank Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Anfertigung der Analysen. Den Herren M. Schmidbauer und H. Wintermayr danke ich für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika.

Besonders gedankt sei auch Frä. L. Steinmayer, deren großen Einsatz ich besonders hervorheben möchte, sowie Frä. Nieberl für die graphische Gestaltung dieser Arbeit.

Schließlich gilt mein Dank auch den Kollegen im Arbeitskreis für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>EINFÜHRUNG</u>	
A. Methylenierung von Olefinen	1
B. Homologisierung metallorganischer Verbindungen	3
C. Bildung und Nachweis von Carbenoiden	4
II. <u>ZINKCARBENOIDE</u>	
A. Bisherige Befunde	10
B. Zum Mechanismus der Homologisierung	11
1. Literaturbefunde	11
2. Diethylzink und Diiodmethan in Pentan	12
3. Diethylzink und Diiodmethan in Diethylether	19
4. Bis(iodmethyl)zink und Diethylzink	29
5. Bis(iodmethyl)zink und Ethylzinkiodid	32
6. Iodmethylzinkiodid und Ethylzinkiodid	34
7. Literaturbefunde zur Rolle von at-Komplexen	35
8. Diethylzink und Diazoalkane	38
9. Ethyl-iodmethyl-zink und n-Butyllithium	41
10. Butyl-iodmethylzink und Ethyllithium	44
11. Solvation zinkorganischer Verbindungen	47
C. Zerfall der Zinkcarbenoide	54
1. Literaturbefunde	54
2. Kinetische Messungen des Zerfalls von Iodmethyl- zinkiodid und Bis(iodmethyl)zink	56
3. Bis(iodmethyl)zink und Diazoessigsäuremethyl- ester	60
4. Diskussion	61
5. Simmons-Smith-Reagens	64

	Seite
D. Kinetische Messung der Methylenierung von Olefinen mit Zinkcarbenoiden (Bildung von Cyclopropanen)	66
1. Zur Darstellung von Bis(iodmethyl)zink und Iodmethyl- zinkiodid	66
2. Bis(iodmethyl)zink und Cyclohexen	70
a) Umsatzkurve und Wechsel im methylenierenden Agens	72
b) Reaktionsordnung des Zinkcarbenoids	75
ω) Aus Anfangssteigungen	75
β) Aus ganzen Umsatzkurven	78
c) Reaktionsordnung des Cyclohexens	81
3. Bis(iodmethyl)zink und 1-Ethoxyisobuten bzw. 1-Hepten	83
a) Präparatives	83
b) Umsatzkurven und Anfangsgeschwindigkeiten	88
c) Relative Reaktivitäten aus der Superposition ganzer Umsatzkurven	91
d) Relative Reaktivitäten aus Konkurrenzversuchen ..	94
4. Iodmethylzinkiodid und Cyclohexen	96
a) Umsatzkurve und Vergleich mit Bis(iodmethyl)zink	96
b) Reaktionsordnung aus Anfangssteigungen	98
c) Reaktionsordnung und integrierte Geschwindig- keitsgleichung	100
5. Iodmethylzinkiodid und 1-Ethoxyisobuten bzw. 1-Hepten	102
a) Vergleich der Umsatzkurve mit der des Bis(iod- methyl)zinks	102
b) Relative Reaktivitäten aus der Superposition ganzer Umsatzkurven	107
c) Konkurrenz-Methylenierungen	108

	Seite
6. SIMMONS-SMITH-Reagens und Cyclohexen	111
a) Umsatzkurve mit homogenem Reagens und Vergleich mit SAWADA-Reagens	112
b) Einfluß des Zinkiodids	113
E. Mechanistische Betrachtungen	115
1. Zur Kenntnis der Schlenk-Gleichgewichte	115
2. Modelle für Methylenierungen mit Bis(iodmethyl)zink..	118
3. Zur Methylenierung mit Iodmethylzinkiodid	127
F. Methylenierung und Homologisierung als konkurrierende Reaktionswege	131
G. Reaktion von Diethylzink mit 2,2-Diodpropan	133
H. Darstellung von Methylenbismetalliodiden	134
1. Literaturbefunde	134
2. Iodmethylzinkiodid und Benzaldehyd in Gegenwart von Zink-Kupfer-Paar	136
3. Iodmethylzinkiodid und Benzaldehyd in Gegenwart von Magnesium	136
 III. <u>ALUMINIUMCARBENOIDE</u>	
A. Literaturbefunde	138
B. Reaktion von Triethylaluminium mit Methyleniodid	141
C. Bis(dibromaluminium)methan und Benzophenon	150
 IV. <u>LITHIUMCARBENOIDE AUS ALKYL-LITHIUM MIT GEMINALEN DIHALOGENALKANEN</u>	
A. Bisherige Befunde	152
B. n-Butyllithium und Dihalogenmethan	155
1. Analyse der Homologensequenz mit einem Reaktions- modell	155
2. Kapillarchromatographische Analyse der Homologisie- rungsprodukte in Pentan und Diethylether	162

	Seite
3. Zum Mechanismus von Homologisierung und Methylenierung	167
C. tert.-Butyllithium und Bromchlormethan	177
1. Homologisierung	177
2. Nichtkonkurrenz von Methylenierung und Homologisierung	182
D. Phenyllithium und Bromchlormethan in Diethylether und Pentan	183
E. Alkylolithium und 2,2-Dibrompropan	186
1. n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan	186
a) Natur der Produkte	186
b) Carboxylierung im System n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan	195
c) Materialbilanz und Lösungsmittelabhängigkeit	195
d) Zur Bildung der umgelagerten Brom-methylhexane ...	201
e) Zur Wurtz-Reaktion von n-Butyllithium mit n-Butylbromid in Pentan	203
2. tert.-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether	204
3. Methyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether ..	205
4. Phenyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether ..	205
F. n-Butyllithium und 1,1-Dibrom-ethan	206

EXPERIMENTELLER TEIL

V. <u>ALLGEMEINES</u>	
1. Geräte zur Aufnahme von Spektren	209
2. Gaschromatographie und kapillargaschromatographische Analyse	209
3. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien	212
4. Metallorganyle und ihre Handhabung	215

VI. ZINKCARBENOIDE

A. Versuche zur Homologisierung	220
1. Diethylzink und Diiodmethan in Pentan	220
2. Diethylzink und Diiodmethan in Diethylether	226
3. Bis(iodmethyl)zink und Diethylzink	228
4. Bis(iodmethyl)zink und Ethylzinkiodid	230
5. Iodmethylzinkiodid und Ethylzinkiodid	231
6. Diethylzink und Diazomethan	233
7. Diethylzink und Diazoneopentan	234
8. Divinylzink und Diazomethan	234
9. Ethyl-iodmethyl-zink und n-Butyllithium	235
10. Butyl-iodmethyl-zink und Ethyllithium	239
B. Versuche zum Zerfall der Zinkcarbenoide	243
1. Kinetische Messungen mit Iodmethylzinkiodid	243
2. Kinetik des Bis(iodmethyl)zink-Zerfalls	251
3. Zerfallskinetik des Simmons-Smith-Reagens (homogene Lösung)	255
4. Bis(iodmethyl)zink und Diazoessigsäuremethylester ...	257
C. Methylenierung von Olefinen mit Zinkcarbenoiden	257
1. Darstellung der Cyclopropan-Derivate	257
a) 1-Ethoxy-2,2-dimethyl-cyclopropan	257
b) n-Pentylcyclopropan	258
c) Norcaran	258
2. Zur Geschwindigkeit des Halogen-Metall-Austausches ..	258
a) Diethylzink und Diiodmethan	258
b) Ethylzinkiodid und Diiodmethan	259
3. Kinetische Messungen mit Bis(iodmethyl)zink (ganze Umsatzkurven)	261
a) Apparatur	261

	Seite
b) Cyclohexen (1. Versuch)	262
c) Cyclohexen (2. Versuch)	268
d) Cyclohexen (3. Versuch)	270
e) Cyclohexen (4. Versuch)	272
f) Cyclohexen in Gegenwart von Luftsauerstoff	274
g) Cyclohexen bei 0°C	275
h) 1-Ethoxyisobuten	276
i) 1-Ethoxyisobuten in Gegenwart von Diethylzink ...	278
k) 1-Hepten	279
4. Kinetische Messungen mit Iodmethylzinkiodid	282
a) Cyclohexen (1. Versuch)	282
b) Cyclohexen (2. Versuch)	283
c) 1-Ethoxyisobuten	285
d) 1-Hepten	286
e) Simmons-Smith-Reagens und Cyclohexen	287
f) Bis(iodmethyl)zink und Cyclohexen in Gegenwart von Zinkiodid	290
5. Kinetische Messungen der Anfangsgeschwindigkeiten von Bis(iodmethyl)zink bzw. Iodmethylzinkiodid mit Cyclohexen	291
a) Variation der Bis(iodmethyl)zink-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration	291
b) Variation der Cyclohexen-Konzentration bei konstanter Bis(iodmethyl)zink-Konzentration	294
c) Variation der Iodmethylzinkiodid-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration	296
6. Konkurrenz-Methylenierungen von Olefin-Paaren mit Zinkcarbenoiden	298
a) Bis(iodmethyl)zink und 1-Hepten/Cyclohexen	298
b) Iodmethylzinkiodid und 1-Hepten/Cyclohexen	300

c) Bis(iodmethyl)zink und 1-Ethoxyisobuten/Cyclohexen	302
d) Iodmethylzinkiodid und 1-Ethoxyisobuten/Cyclohexen	304
7. Methylenierung und Homologisierung als konkurrierende Reaktionswege	305
8. Diethylzink mit 2,2-Diodopropan	306
9. Olefinierung von Benzaldehyd durch Methylenübertragung	306
a) Iodmethylzinkiodid in Gegenwart von Zink-Kupfer-Paar	306
b) Iodmethylzinkiodid in Gegenwart von Magnesium ...	307

VII. ALUMINIUMCARBENOIDE 308

VIII. LITHIUMCARBENOIDE

A. n-Butyllithium und Dibrommethan	311
1. Bestimmung der Flächenfaktoren	311
a) von Alkylbromiden	311
b) von Ethylen	312
2. in Pentan	313
3. in Diethylether	316
B. n-Butyllithium und Bromchlormethan	318
1. in Pentan	318
2. in Cyclohexen	319
C. tert.-Butyllithium und Bromchlormethan	320
1. ohne Cyclohexen	321
2. mit 0.196 M Cyclohexen	322
3. mit 1.96 M Cyclohexen	323
D. Phenyllithium und Bromchlormethan	324
1. in Pentan	324
2. in Diethylether	326

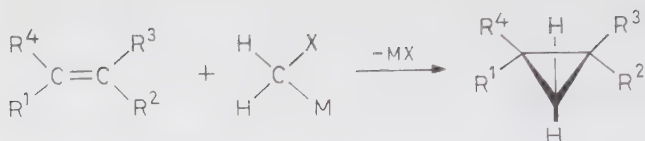
	Seite
E. n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan	327
1. Qualitativer Nachweis der Reaktionsprodukte	327
2. Synthese von Vergleichspräparaten	329
3. n-Butyllithium und Ethylenbromid in Gegenwart von 2-Brom-2-methylhexan	332
4. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte	333
5. Carboxylierung des Systems n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan	338
F. n-Butyllithium und Tetramethylethylenbromid in Pentan	339
G. n-Butyllithium und n-Butylbromid in n-Pentan	339
H. tert.-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan	340
I. Methylolithium und 2,2-Dibrompropan	341
K. Phenyllithium und 2,2-Dibrompropan	342
L. n-Butyllithium und 1,1-Dibrom-ethan	342
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	345
<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	349

I. EINFÜHRUNG

A. Methylenierungen von Olefinen

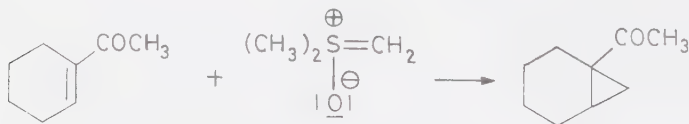
In der Zeit von 1954 bis 1959 gelang es DOERING ¹ und SKELL ², das von NEF ³ schon 1897 postulierte Methylen an Olefine zu addieren unter Bildung von Cyclopropanen und CH-Insertionsprodukten. Kurze Zeit später erkannten SIMMONS und SMITH ⁴ bei der Bearbeitung des Reagens aus Zink und Diiodmethan, daß die Cyclopropanbildung aus Olefinen kein Privileg des divalenten Kohlenstoffs ist. Auch andere Arbeitskreise ⁵ berichteten in der Folgezeit über metallorganische Verbindungen, die eine Methylengruppe cis-stereospezifisch auf Alkene unter Bildung eines Cyclopropanringes übertragen konnten, ohne daß CH-Insertion nachweisbar war. Deren Fehlen schloß das Auftreten freier Carbene aus.

Anfang der sechziger Jahre berichteten CLOSS et al. ¹⁷ über den unterschiedlichen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Chlorcarben aus Chlordiazomethan sowie bei der Reaktion von Lithiumdichlormethan mit Olefinen; nur im ersten Fall, nicht im zweiten, trat neben der Cyclopropanbildung noch CH-Insertion auf. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität wurde beim metallorganischen Weg das Auftreten des freien Chlorcarbena abgelehnt.



Als gemeinsames Strukturmerkmal findet man in den genannten metallorganischen Verbindungen ein elektropositives und ein elektronegatives Element, meist Halogen, an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden. Auf Vorschlag von CLOSS und MOSS¹⁸ werden solche, häufig instabilen Zwischenstufen als Carbenoide bezeichnet, wobei allerdings keine scharfe Abgrenzung gegen Metall-Carben-Komplexe besteht. Alle Methyl-Übertragungen durch Carbenoide verlaufen, soweit bisher beobachtet, stereospezifisch als cis-Additionen.

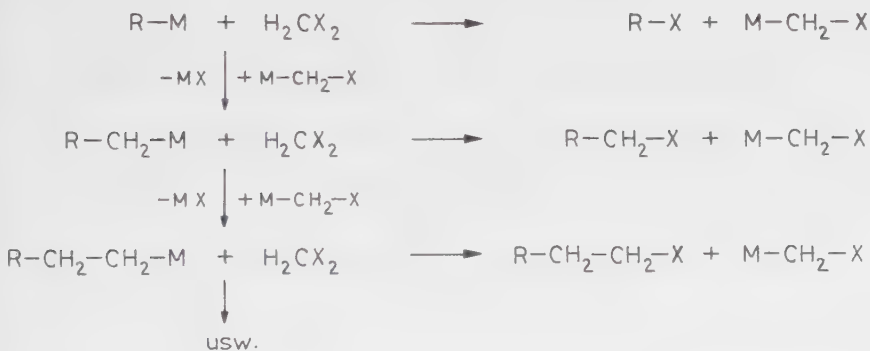
Ihre mehr oder weniger ausgeprägte Elektrophilie unterscheidet die Carbenoide von gewissen Yliden. Soweit letztere zur Methylenierung befähigt sind, wie hier am Beispiel des Dimethyloxosulfonium-methylids formuliert, verhalten sie sich nucleophil¹⁹.



Über Carbene und Carbenoide²⁰, Ylide²¹ und Cyclopropan-Bildungen durch Additionen von Carbanionen²² existieren jüngere Monographien und Übersichtsreferate.

B. Homologisierung metallorganischer Verbindungen

Neben der Cyclopropanbildung sind Carbenoide zu einer weiteren charakteristischen Reaktion befähigt. 1950 beobachteten ZIEGLER und GELLERT ²³ bei der Umsetzung von Dimethylether mit n-Butyllithium die Bildung der homologen n-Alkane von Butan bis Oktan, während KIRMSE und v. WEDEL ²⁴ bei der Reaktion von Methyllithium mit Methylenbromid homologe Alkylbromide fanden. HUISGEN und BURGER ²⁵ sowie FRIEDMAN, HONOUR und BERGER ²⁶ untersuchten die Homologisierung mit Lithium-carbenoiden näher und schlugen folgenden Mechanismus (M = Metall) vor:



Durch Carboxylierung bei -110°C wurde nachgewiesen ²⁵, daß die Homologisierung auf der Stufe des Alkylmetalls stattfindet und somit keine Reaktion des Carbenoids mit dem Alkylhalogenid im Sinne einer Wurtz-Reaktion darstellt.

Die vorliegende Arbeit galt der Reaktivität der metallorganischen Methylen-Überträger. Die Mechanismen der Cyclopropanbildung und der Homologisierung stehen hierbei im Vordergrund.

C. Bildung und Nachweis von Carbenoiden

Es ist seit langem bekannt, daß einige Metallhalogenide mit Diazomethan zu Halogenmethyl-Metall-Verbindungen (1) zu reagieren vermögen ²⁷.



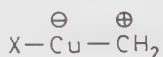
Die präparative Bedeutung des Simmons-Smith-Reagens (Methyleniodid + Zink) als Methylen-Überträger steigerte das Interesse an dieser Reaktion. WITTIG et al. gelangten mit der Diazomethan-Methode zu meist instabilen Halogenmethyl-Verbindungen des Zinks ⁸, Cadmiums ⁹, Magnesiums ⁷ und Indiums ⁸, die alle mehr oder minder zur Methylenierung befähigt waren.

HOBERG ^{11, 28} wandte die Reaktion auf die Halogenaluminium-Bindung an und beobachtete ebenfalls Methylen-Übertragung.

Stabil sind dagegen die Bishalogenmethyl-quecksilber-Verbindungen aus Diazomethan und Quecksilberhalogeniden, die seit 1962 von SEYFERTH et al. ^{10, 29} untersucht wurden. MANGO und DVORETZKY ³⁰ erhielten ein stabiles Iridiumcarbenoid

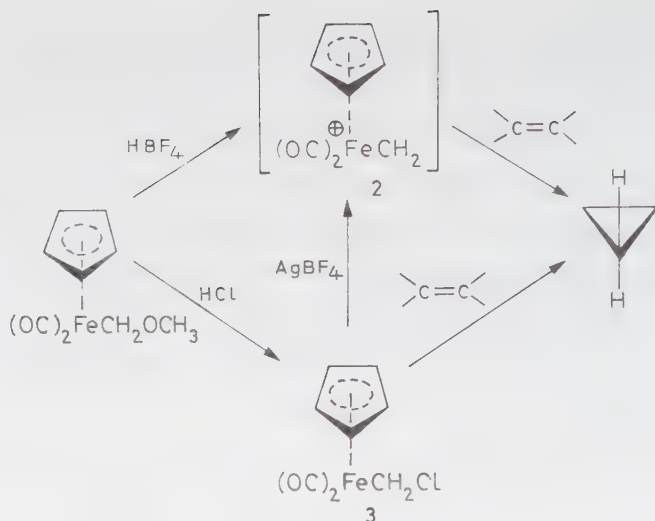
bei der Einwirkung von Diazomethan auf die Chlor-Iridium-Bindung.

Während sich in den genannten Fällen die Abspaltung von Stickstoff aus Diazomethan und die Bildung des Cyclopropanringes zeitlich trennen ließen, gelang das nicht bei der Kupfer(I)-halogenid-katalysierten Methylenierung. Die Frage, ob auch diese Reaktion über ein Metallorganyl $X-CH_2-Cu$ verläuft oder ob sie besser durch einen Carbenkomplex

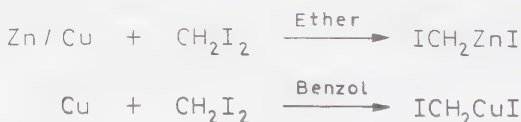


beschrieben wird, ist gegenwärtig noch offen ^{13, 31, 32}.

CASTRO und KRAY ³³ postulierten Chrom-Carben-Komplexe bei der Reaktion von Chrom(II)sulfat mit Polyhalogenmethanen. JOLLY und PETTIT ³⁴ erhielten einen Eisen-Methylen-Komplex 2 als Zwischenstufe einer Etherspaltung. Von der gleichen Vorstufe aus, ist ein Eisencarbenoid vom Typ 3 zugänglich, das ebenso wie der Methylen-Komplex zur Cyclopropanbildung befähigt ist.

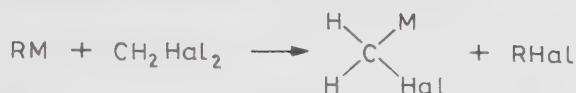


Die Bildung von Methylen-Überträgern durch Einwirkung von Methylenhalogeniden auf Metall findet in der Simmons-Smith-Reaktion⁴ ihren wichtigsten Vertreter. Die Reaktion gelingt auch mit Dibrommethan³⁵ ist aber hinsichtlich des Metalls (Zink-Kupfer-Paar und Zink-Silber-Paar³⁶) eng begrenzt. In jüngster Zeit gelang es auch, Kupfercarbenoide durch die Reaktion von Kupfer mit Methyleniodid darzustellen¹⁴. Photochemisch ist nach dieser Methode auch die Bildung von Quecksilbercarbenoiden realisiert worden³⁷.



Eine dritte Bildungsweise von Halogenmethylnmetall-Verbindungen, die zur Methylenierung befähigt sind, bedient sich

des Halogen-Metall-Austausches bei der Reaktion von Metallalkylen mit Methylenhalogeniden. Diese Reaktion wurde zuerst auf Lithiumcarbenoide angewandt ^{12, 24}. Auf gleichem Wege erhielten FURUKAWA, KAWABATA und NISHIMURA ^{38, 39, 40} Halogenmethylzink-Verbindungen.



Die Verdrängung eines Metalls durch ein anderes führte in einigen Fällen zu neuen Carbenoiden. WITTIG und WINGLER ^{7, 9} bereiteten so Bis(iodmethyl)magnesium, während SEYFERTH et al. Zinn-carbenoide ⁴¹ und Quecksilber-vinylcarbenoide ⁴² gewannen.



Dabei erfolgt die Übertragung einer Halogenalkylgruppe stets in der Richtung, daß das in der Spannungsreihe tiefer stehende Metall in den Ionenzustand übergeht, wie dies allgemein bei metallorganischen Alkyl-Austausch-Reaktionen beobachtet wird.

Am Carbenoid als Zwischenstufe der Methylenierung besteht kein Zweifel, wenn die Bildung des Carbenoids zeitlich von der Cyclopropanbildung zu trennen ist. Im Extremfall der stabilen Halogenmethyl-quecksilber-Verbindungen ist die Isolierung in Substanz und anschließende Reaktion mit dem Alken ²⁹ möglich. Bei der Reaktion von Zink-Kupfer mit Diiodmethan erhielten SIMMONS und SMITH ⁴ eine filtrierte etherische Lösung, die zur homogenen Methylenierung befähigt war. Entsprechend erfolgte bei einer Reihe von Metallhalogenid-katalysierten Diazomethan-Reaktionen die Methylenierung auch dann noch, wenn das Alken erst nach beendeter Stickstoffentwicklung zugesetzt wurde.

Man ist aber auch berechtigt, ein Carbenoid als Zwischenstufe anzusehen, wenn es gelingt, dieses in einer typischen Reaktion abzufangen. HUISGEN und BURGER ²⁵ sowie KÖBRICH und FISCHER ⁴³ wiesen bei der Reaktion von Butyllithium mit Bromchlormethan das Chlormethylolithium durch Carboxylierung als Chloressigsäure nach.

Mit der Wertigkeit des Metalls steigen auch die strukturellen Möglichkeiten für das als Methylenüberträger fungierende Carbenoid. So diskutierten bereits SIMMONS und SMITH die Möglichkeit eines SCHLENK-Gleichgewichts ⁴⁴:



Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid könnten hierbei unterschiedliche Reaktivität bzw. Selektivität gegenüber Alkenen entfalten. Neben der direkten Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sollte auch die Anwendung des Konkurrenzprinzips Aufschluß über das methylenierende Agens geben.

II. ZINKCARBENOIDE

A. Bisherige Befunde

Schon 1929 beschrieb EMSCHWILLER ⁴⁵, daß verkupfertes Zink in Diethylether mit Methyliodid eine zinkorganische Verbindung ergibt; aufgrund der Hydrolyse zu Methyliodid mußte im Hauptprodukt die Partialstruktur $\text{-Zn-CH}_2\text{-I}$ vorliegen ⁴⁵. 1958 entdeckten SIMMONS und SMITH ⁴, daß dieses Reagenz stereospezifisch Alkene zu Cyclopropanen methyleniert.

EMSCHWILLER ⁴⁵ beobachtete bei der Hydrolyse der Carbenoid-Lösung neben Methyliodid auch kleine Mengen Methan und erschloß daraus ein zweites, symmetrisches Zinkorganyl $\text{I-Zn-CH}_2\text{-Zn-I}$. Kein Methylhalogenid, sondern nur noch Methan fanden dagegen FAVEAU, GAULT und GAULT ⁴⁶ unter den Hydrolyseprodukten der Reaktion von gasförmigem Methylenchlorid mit Zink- und Magnesiumspiegeln. Diese Gas-Festkörper-Reaktionen führen in Anwesenheit von Olefinen ebenfalls zu Cyclopropanen. Als methylenierendes Agens schlugen sie $\text{I-Zn-CH}_2\text{-Zn-I}$ vor.

1973 wiesen MIYANO und HASHIMOTO ⁴⁷ nach, daß im Simmons-Smith-Reagenz mit zunehmender Menge an Zn/Cu-Paar das Zinkorganyl $\text{I-Zn-CH}_2\text{-Zn-I}$ enthalten ist, das nicht mehr zur Methylenierung von Olefinen befähigt ist. Bei der Hydrolyse erhielten die Autoren Methan, bei der Iodolyse Methyliodid.

Für das methylenierende Agens in der Simmons-Smith-Reaktion erscheint die Partialstruktur $\text{I-CH}_2\text{-Zn-}$ wahrscheinlich. Die aus Diazomethan und Zinkhalogenid erhaltenen Zinkcarbenoid-Lösungen sind ebenfalls zu Methylen-Übertragungen befähigt⁴⁸ und enthalten das gleiche Strukturelement $\text{I-CH}_2\text{-Zn-}$, da bei der Hydrolyse nur Methyliodid und kein Methan erhalten wurde. FURUKAWA, KAWABATA und NISHIMURA³⁸⁻⁴⁰ wandten in jüngerer Zeit den Halogen-Metall-Austausch zwischen Diethylzink und Methyliodid an, um Zinkcarbenoide auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Die Iodolyse dieses "Furukawa-Reagens", $\text{I-CH}_2\text{-Zn-C}_2\text{H}_5$, liefert Methyliodid, die Hydrolyse Methyliodid. Diese Nachweisreaktionen für die Partialstruktur $\text{I-CH}_2\text{-Zn-}$ sind ebenfalls positiv für das nach SAWADA und INOUE⁴⁹ aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan dargestellte Zinkcarbenoid.

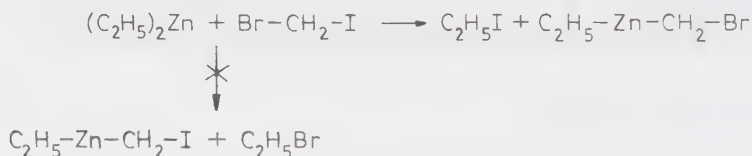
B. Zum Mechanismus der Homologisierung

1. Literaturbefunde

FURUKAWA, KAWABATA und NISHIMURA³⁹ erwähnten beiläufig, daß die aus Diethylzink, Methyliodid und Olefinen dargestellten Cyclopropane neben Ethyliodid stets noch mit wechselnden Mengen von Propyliodid verunreinigt sind. Nach KAWABATA, NODA und YAMASHITA⁵⁰ soll die Bildung der homologen Alkyl-iodide durch eine Insertionsreaktion der CH_2 -Gruppe des Zinkmethylhalogenids in die Kohlenstoff-Iod-Bindung von Ethyliodid nach folgendem Schema zustande kommen.



Eine Kupplung nach WURTZ ⁵¹ wurde von den Autoren ausgeschlossen. Diethylzink, das weder mit Dibrom- noch Dichlormethan reagiert, bildet mit Bromiodmethan stets Ethyl-brommethylyzink und Ethyliodid nach folgender Gleichung:



Statt der Alkylbromide, wie sie nach einem Wurtz-Mechanismus entstehen sollten,



wurden experimentell die homologen Alkyljodide gefunden ⁵⁰.

2. Diethylzink und Diiodmethan in Pentan

Bei der Reaktion von Diethylzink mit Methylenjodid in Diethylether beobachtete ich so viele Produkte, daß die Kapillargaschromatographie (KGC) zu ihrer Trennung herangezogen werden mußte. In Abb. 1 sind die Retentionszeiten dieser Peaks gegen die Kettenlänge der homologen Alkyljodide aufgetragen.

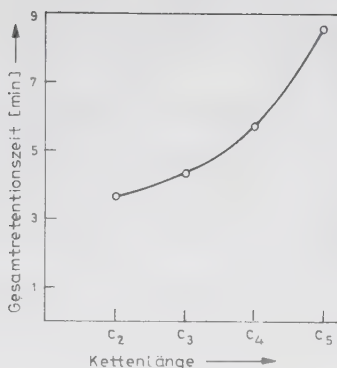


Abb. 1. Retentionszeit der Homologisierungserzeugnisse
(n-Alkyljodide) auf 25 m Apiezon L bei 100°C

Die Stetigkeit dieser Funktion verrät eine Homologensequenz. Daß es sich dabei um die n-Alkyljodide handelt, wurde dadurch bestätigt, daß die Peaks $n = 0, 1, 2, 3$ durch Gaschromatographie (KGC) an zwei Säulen mit authentischem Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Pentyljodid identifiziert wurden.

Bei den Parallelversuchen der Tab. 1 wird das Diiodmethan der Pentanlösung des Diethylzinks in 90 Minuten zugesetzt und anschließend noch 4 Stunden der Reaktion überlassen. Nach Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniumchlorid werden die Produkte der KGC an Apiezon bei 100°C unterworfen. Toluol dient als mitgeführter Standard. Die auf den Standard bezogenen Flächenfaktoren werden zuvor in Versuchen mit reinen Substanzen ermittelt. Die Resultate der Tab. 1 und der

folgenden Tabellen sind Mittelwerte von drei KGC-Analysen, die jeweils innerhalb 5 % relativem Fehler übereinstimmten.

Den Ausbeute-Angaben in den Tabellen sei ein Wort vorausgeschickt. Man kann sie entweder auf die Alkylgruppe des eingesetzten Dialkyl-zinks beziehen; dabei tritt die Ethylgruppe in jedem Alkyljodid einmal auf. Diese Angabe wird im folgenden als "% Ethyl" bezeichnet. Mechanistisch sinnvoller ist es, die Produktausbeuten auf das methylenierende Äquivalent, also das Carbenoid, zu beziehen. Das ist die Menge an Zinkcarbenoid $\text{I-CH}_2\text{-Zn-}$, die im Reaktionsgeschehen gebildet wird und weiterreagiert; wenn ein Überschuß an Methylenjodid verwendet wird, stimmt diese mit der doppelten Molmenge des eingesetzten Diethylzinks überein.



So sind z.B. an der Bildung des Butyljodids zwei methylenierende Äquivalente beteiligt; 12 %, bezogen auf die Ethylgruppe, entsprechen hier also 24 %, bezogen auf $\text{I-CH}_2\text{-Zn-}$. Diese Angabe wird im folgenden als "% $\text{I-CH}_2\text{-zn}$ " bezeichnet, wobei "zn" ein Äquivalent Zink bedeutet.

Tab. 1. Reaktion von 19.6 mmol Diethylzink und 50.0 mmol Diiodmethan (1 : 2.5) in 35 ml Pentan bei 27°C; Ergebnisse von Parallelversuchen.

Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink in 90 Minuten; Hydrolyse nach weiteren 4 Stunden.

Produkt	mmol		% Ethyl		% I-CH ₂ -zn	
Ethyliodid	23.2,	23.2	59	, 59		
Propyliodid	9.5,	9.6	24	, 25	24	, 25
Butyliodid	2.8,	2.9	7.1,	7.3	14.2,	14.6
Pentyliodid	0.70,	0.74	1.8,	1.9	5.3,	5.6
Materialbilanz	36.2,	36.4	92	, 93	44	, 45

Obwohl praktisch vollständiger Halogen-Metall-Austausch zwischen Diethylzink und Diiodmethan stattgefunden hat (93 % Ethyl), beschreiten nur 45 % des Zinkcarbenoids den Weg der Homologisierung. Eine plausible Erklärung bestünde in der Annahme, daß das gebildete Zinkcarbenoid rasch zerfällt. Zunächst wurde daher versucht, Hinweise auf die Lebensdauer der Zinkcarbenoide zu erhalten.

In einem weiteren Versuch (Tab. 2) wird 2 Minuten nach beendeteter Zugabe von Diiodmethan dem Reaktionsgemisch ein Überschuß Cyclohexen zugesetzt (Diethylzink : Diiodmethan : Cyclohexen = 1 : 2.5 : 7.5). Nach 5 Stunden arbeitet man durch Hydrolyse auf und findet 12 % I-CH₂-zn als Norcaran.

Es wird später gezeigt, daß Cyclohexen ein wirksames Abfangreagens ist und sich bei genügend hoher Konzentration zur Titerbestimmung von Zinkcarbenoiden eignet. Nach beendeter Diiodmethan-Zugabe liegen also noch mindestens 12 % Zinkcarbenoid im Reaktionsgemisch vor, die nicht in die Homologisierung eingehen, da letztere schon abgeschlossen ist. Der Verbrauch des Zinkcarbenoids für die Homologisierung stimmt mit 46 % $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$ mit dem der Tab. 1 überein, obwohl die Reaktionszeit vor dem Cyclohexen-Zusatz viel kürzer war.

Tab. 2. Reaktion von 19.6 mmol Diethylzink und 50.0 mmol Diiodmethan (1 : 2.5) in 10 ml Pentan bei 27°C.

Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink in 30 Minuten; Zusatz von 147 mmol Cyclohexen 2 Minuten später; Hydrolyse nach 5 Stunden.

Produkt	mmol	% Ethyl	% $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$	
			Homologisierung	Methylenierung
Ethyliodid	24.2	62		
Propyliodid	9.9	25	25	
Butyliodid	2.9	7.5	15	
Pentyliodid	0.72	1.8	5.5	
Norcaran	4.5			12
Materialbilanz	37.7	96	46	12

Eine zu geringe Lebensdauer des Zinkcarbenoids in Pentan kann daher nicht die Ursache für den unvollständigen Umsatz bei der Homologisierung sein. Weiteren Aufschluß erbringt die inverse Zugabeweise, bei der man das Diethylzink in 30 Minuten der Pentanlösung des Diiodmethans zufügt.

Tab. 3. Reaktion von 21.0 mmol Diethylzink und 50.0 mmol Diiodmethan (1 : 2.4) in 60.7 ml Pentan bei 27°C;

Zugabeweise: Diethylzink zu Diiodmethan in 30 Minuten. Die KGC-Analyse wurde in entnommenen Proben nach Hydrolyse zu verschiedenen Zeiten nach beendeter Diethylzink-Zugabe vorgenommen.

	Nach	2	12	22	32 Minuten
Ethyliodid					
mmol		41.3	41.9	41.5	41.1
% Ethyl		98	100	99	98
Propyliodid					
mmol		0.55	0.56	0.54	0.54
% Ethyl		1.3	1.3	1.3	1.3
% I-CH ₂ -zn		1.3	1.3	1.3	1.3
Materialbilanz					
mmol		41.9	42.5	42.0	41.6
% Ethyl		99	101	100	99
% I-CH ₂ -zn		1.3	1.3	1.3	1.3

Wie Tab. 3 lehrt, wird die Bildung der homologen Alkyljodide bei dieser Verfahrensweise weitgehend unterdrückt, wie nur 1.3 % Propyljodid zeigt. Dagegen weist die Ausbeute an Ethyljodid auf die schon nach 2 Minuten vollständige Bildung des Zinkcarbenoids hin. Die Homologisierung ist schon 2 Minuten nach der Zugabe des Diethylzinks abgeschlossen, wie die nach längeren Reaktionszeiten unveränderten Werte für Propyljodid nahelegen. Nach 120 Minuten schließlich wird mit 7.5 Äquivalenten Cyclohexen versetzt. Die KGC-Analyse zeigte dann noch 3.1 % Norcaran an; in bescheidenem Ausmaß war also noch methylenierendes Agens nachweisbar. 98 - 99 % Ethyljodid unterstreichen die Vollständigkeit der Carbenoid-Bildung. Der größte Teil des Carbenoids unterlag inzwischen dem Zerfall.

Die Ausbeute an homologen Alkyljodiden hängt somit entscheidend von der Stationärkonzentration an Diethylzink ab. Tropft man Diiodmethan zu Diethylzink, so erhält man 44 - 46 % an homologen Alkyljodiden, während bei inverser Zugabeweise nur ca. 1 % beobachtet wird. Bei einer Insertion der Methylen-Gruppe des Zinkcarbenoids in die Kohlenstoff-Iod-Bindung des Ethyljodids müßte die Ausbeute an homologen Alkyljodiden dagegen von der Zugabeweise der Komponenten unabhängig sein aufgrund der gleichbleibenden Ethyljodid-Konzentration. Diese Befunde legen nahe, daß Diethylzink selbst der Homologisierung mit Zinkcarbenoiden unterliegt.

3. Diethylzink und Diiodmethan in Diethylether

Es sei vorweggenommen, daß Zinkcarbenoide in Diethylether eine höhere Lebensdauer besitzen als in Pentan; die Koordination eines oder zweier Ethermoleküle am Zink mag dafür verantwortlich sein. Für Abfangversuche von Carbenoiden bot also Ether ein geeigneteres Solvens. Den Beweis, daß der schrittweise Methylen-Einbau nicht bei den n-Alkyliodiden, sondern auf der Stufe der Dialkylzink-Verbindungen stattfindet, erbrachte die Abfangreaktion mit Iod.

Die Bildung des Zinkcarbenoids vollzieht sich gleichartig wie in Pentan; auch die Ausbeute an Propyliodid ist mit 0.5 % ähnlich gering, wenn man das Diethylzink in das vorgelegte Methyleniodid einträgt (Tab. 4); KGC zeigt in der Reaktionslösung noch 1.5 % Diiodmethan an.

Tab. 4. Reaktion von 5.0 mmol Diethylzink und 10.0 mmol Diiodmethan (1 : 2) in 24 ml Diethylether bei 25°C.

Zugabeweise: Diethylzink zu Diiodmethan in 55 Minuten, dann Hydrolyse.

Produkt	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	99	
Propyliodid	0.5	0.5
Materialbilanz	99.5	0.5

Daß der Halogen-Metall-Austausch zwischen Diethylzink und Diiodmethan vollständig ist, beweist die quantitative Materialbilanz bezüglich Ethyl.

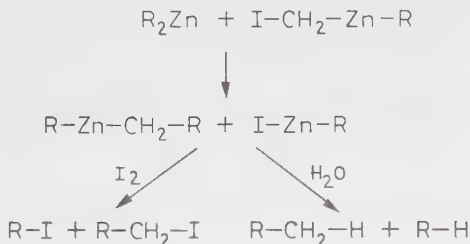
Ein Versuch mit überschüssigem Zinkdiethyl sollte den klaren Nachweis gestatten, ob das an Zink gebundene Alkyl oder das Alkylidiod in die Homologisierung eintritt. Dazu versetzt man die oben bereitete Lösung des Bis(iodmethyl)zinks mit weiteren 0.8 Äquiv. Diethylzink. Neben der Hydrolyse, die man 80 Minuten nach Zusatz des Diethylzinks vornimmt, wird nach 85 Minuten eine zweite Probe der Iodolyse unterworfen; dabei wird die Bindung R-zn gegen R-I ausgetauscht (Tab. 5).

Tab. 5. Reaktion von 5.0 mmol Bis(iodmethyl)zink und 3.6 mmol Diethylzink (1 : 0.7) in 28.3 ml Diethylether bei 25°C. Eine 1 ml-Probe wird nach 80 Minuten hydrolysiert, eine zweite nach 85 Minuten mit Iod in Diethylether behandelt.

Produkt	Hydrolyse		Iodolyse	
	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn
Ethylidiod	97		78	
Propylidiod	2.6	2.6	17	30
Butylidiod	0.3	0.6	3.6	12
Pentylidiod	0.1	0.3	0.6	3.0
Diiodmethan	(nicht nachweisbar)			27
Materialbilanz	100	3.5	99	72

Während bei Hydrolyse die üblichen geringen Mengen an Propyl-, Butyl- und Pentyliodid auftreten, erbrachte der Wechsel der Aufarbeitungsmethode von der Hydrolyse zur Iodolyse eine Steigerung der Ausbeute an homologen Alkyljodiden. Es ist bekannt, daß die Zink-Kohlenstoff-Bindung rascher Halogenolyse unterliegt. Die zusätzlichen Mengen an homologen Alkyljodiden müssen also in der Reaktionslösung als zink-gebundenes homologes Alkyl vorliegen, und zwar in einem Ausmaß von 41 %.

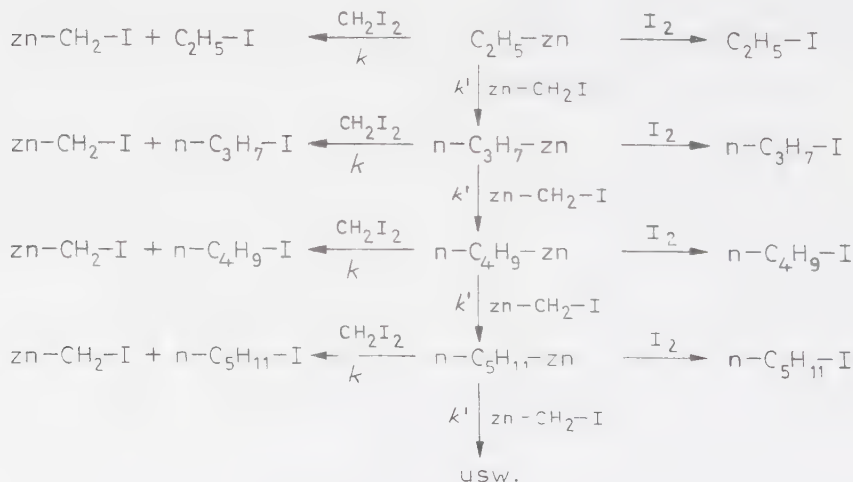
Der Einbau von Methylen in die Kohlenstoff-Zink-Bindung der Zinkdialkyle findet gemäß nachstehender Gleichung statt.



Während die bei der Hydrolyse der homologen Alkylzink-Verbindungen entstehenden niederen Alkane einer quantitativen Bestimmung nicht einfach zugänglich sind, gelingt dies bei den entsprechenden Alkyljodiden leicht. Beim Vergleich der Materialbilanzen von Hydrolyse und Iodolyse in Tab. 5 ist zu berücksichtigen, daß sich % Ethyl bei der Hydrolyse nur auf das zur Carbenoid-Erzeugung benutzte Äquivalent Diethylzink bezieht, während bei der Iodolyse das nachträglich zugefügte

Diethylzink hinzutritt, sich also jetzt % Ethyl auf 3.6 Äquivalente (statt 2 bei Hydrolyse) bezieht. 97 % Ethyliodid bei Hydrolyse und 78 % bei Iodolyse bedeutet also keine Abnahme, sondern wegen der verschiedenen Bezugsbasis sogar eine Zunahme von 9.7 mmol auf 13.4 mmol. Wie das nachstehende Schema andeutet, kommt dem Dialkylzink im Reaktionsgeschehen eine Doppelrolle zu. Es unterliegt der Kettenverlängerung durch ein Carbenoid und ist an dessen Erzeugung über den Halogen-Metall-Austausch beteiligt; das entstehende Alkyljodid scheidet aus dem Reaktionsgeschehen aus.

In welchem Verhältnis steht die Geschwindigkeit der Homologisierung der Zink-Verbindung (Konstante k') zu der des Halogen-Metall-Austausches (Konstante k)?



Auf jeder Homologisierungsstufe bildet das R-zn erneut den Ausgangspunkt einer Reaktionsverzweigung. Während ein Teil sich an der Carbenoid-Erzeugung aus Methyleniodid beteiligt und als R-I anfällt, unterliegt der Rest dem nächsten Homologisierungsschritt. Diese Konkurrenz macht das Absinken der Ausbeuten an Alkyljodiden mit steigendem Homologisierungsgrad verständlich.

Für vorstehendes System von Parallel- und Folgereaktionen gelten die zeitabhängigen Differentialgleichungen (1) - (3), wobei vereinfachend angenommen wird, daß k' und k nicht von der Größe des Alkylrestes abhängen.

$$\frac{d [\text{Alkyl}-\text{CH}_2-\text{zn}]}{dt} = k' [\text{Alkyl}-\text{zn}] [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}] \quad (1)$$

$$\frac{d [\text{Alkyl}-\text{I}]}{dt} = k [\text{Alkyl}-\text{zn}] [\text{CH}_2\text{I}_2] \quad (2)$$

$$\frac{d [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}]}{dt} = \left\{ k [\text{CH}_2\text{I}_2] - k' [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}] \right\} [\text{Alkyl}-\text{zn}] \quad (3)$$

Die Division von Gl. (1) durch Gl. (2) liefert Gl. (4).

$$\frac{[\text{Alkyl}-\text{CH}_2-\text{zn}]}{[\text{Alkyl}-\text{I}]} = \frac{k' [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}]}{k [\text{CH}_2\text{I}_2]} \quad (4)$$

Durch Subtraktion der Gl. (1) von Gl. (2) und Gleichsetzung mit der Gl. (3) erhält man Gl. (5).

$$[\text{Alkyl}-\text{I}] - [\text{Alkyl}-\text{CH}_2-\text{zn}] = [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}] \quad (5)$$

Versuche in Pentan (Tab. 1 und 3) sowie solche in Diethylether (Tab. 4 und 5) zeigen, daß die Ausbeute an Homologisierungsprodukten im System Dialkylzink und Methyleniodid empfindlich von der Stationärkonzentration an Dialkylzink abhängig ist. Setzt man der Diethylzink-Lösung langsam das Methyleniodid zu, dann steht dem gebildeten Zinkcarbenoid das Dialkylzink in hoher Konzentration als Reaktionspartner für die Homologisierung zur Verfügung. Bei der umgekehrten Verfahrensweise wird das Diethylzink in der carbenoid-erzeugenden Wechselwirkung mit Methyleniodid - diese ist rascher als die Homologisierung - verbraucht.

Ist diese Abhängigkeit von der Zutropfweise als direkte Folge des Massenwirkungsgesetzes nicht trivial? Nicht ganz. HUISGEN und BURGER ²⁵ sowie FRIEDMAN, HONOUR und BERGER ²⁶ fanden, daß im System Alkylolithium und Dihalogenmethan die Ausbeute an Homologisierungsprodukten (Alkylhalogeniden) von der Stationärkonzentration an Alkylolithium unabhängig ist.

Das Verhältnis der RG-Konstanten k' und k im System Dialkylzink und Diiodmethan sei anhand von Gl. (4) näher diskutiert. Tab. 3 und 4 haben gezeigt, daß die Homologisierung bei kleiner Stationärkonzentration an Dialkylzink nur untergeordnet zum Zug kommt. Zu Beginn der Reaktion - das Diiodmethan wird vorgelegt - ist die Geschwindigkeit des Halogen-Metall-Austausches zwischen Dialkylzink und Diiodmethan größer als die der Homologisierung:

$$k [\text{CH}_2\text{I}_2]_0 > k' [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}]_0$$

Das Zinkcarbenoid reichert sich im Reaktionsgemisch an, übersteigt bald die Konzentration des Diiodmethans, so daß gegen Ende der Zugabe des Dialkylzinks gilt:

$$[\text{CH}_2\text{I}_2]_t < [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}]_t$$

Die geringe Homologen-Ausbeute bei dieser Zugabeweise bedeutet jedoch, daß bei Integration über die ganze Reaktionszeit gilt:

$$k \int_{t=0}^{\infty} [\text{CH}_2\text{I}_2] [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}] dt > k' \int_{t=0}^{\infty} [\text{zn}-\text{CH}_2-\text{I}] [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}] dt$$

Dies ist nur möglich, wenn $k \gg k'$ ist. Zur Homologisierung kommt es erst in der letzten zeitlichen Phase, in der die Carbenoid-Konzentration die des Methyleniodids wesentlich übersteigt.

Entsprechend seien die Befunde der Tabellen 1 und 6 bei inverser Zugabeweise gedeutet. Die zahlenmäßige Übereinstimmung der Ausbeuten der Versuche in Pentan und Ether unterstreicht den geringen Einfluß des Lösungsmittels auf k/k' .

Tab. 6. Reaktion von 20.8 mmol Diethylzink und 49.7 mmol Diiodmethan (1 : 2.3) in 23.6 ml Diethylether bei 26°C. Das Diiodmethan wurde dem Diethylzink in 6.5 Stunden zugesetzt. Aufarbeitung: Hydrolyse nach weiteren 17 Stunden.

Produkt	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	23.2	56	
Propyliodid	11.5	28	28
Butyliodid	3.3	7.8	16
Pentyliodid	0.7	1.6	5
Materialbilanz	39	93	49

Sowohl in Pentan als auch in Diethylether beschreiten nur 45 - 49 % des gebildeten Zinkcarbenoids den Weg der Homologisierung. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeiten der um das Zinkalkyl konkurrierenden Reaktionen in der Integration über die gesamte Reaktionszeit von vergleichbarer Größenordnung sind.

$$k \int_{t=0}^{\infty} [\text{CH}_2\text{I}_2] [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}] dt \approx k' \int_{t=0}^{\infty} [\text{zn-CH}_2\text{-I}] [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}] dt$$

Zu Beginn der Zugabe sind die Konzentrationen an Diiodmethan und an gebildetem Zinkcarbenoid gering. Mit $k \gg k'$ folgt nach Gl. (3), daß die Zinkcarbenoid-Konzentration ansteigt, so daß angesichts der tropfenweisen Zugabe gilt



Dank der höheren Konzentration an Zinkcarbenoid wird dessen Reaktion mit Diethylzink konkurrenzfähig. Die Geschwindigkeit des Halogen-Metall-Austausches wird also mit fortschreitender Reaktionsdauer von der Homologisierungsgeschwindigkeit in der Größe erreicht bzw. übertroffen.

Was würde man für den Fall $k \ll k'$ erwarten? Die Abreaktion des Zinkcarbenoids ist jetzt schneller als dessen Bildung. Das gesamte Zinkcarbenoid mündet in den Reaktionsweg der Homologisierung ein. Man sollte daher 50 % Ethyliodid und 50 % an den homologen Alkyljodiden, unabhängig von der Zutropfweise, im Idealfall erwarten. Dies wird durch das Experiment (Tabellen 1 und 6) widerlegt.

Tab. 7. Reaktion von 10.6 mmol Diethylzink und 29.1 mmol Diiodmethan (1 : 2.7) in 50 ml Diethylether bei 0°C.

Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink in 29 Stunden; Hydrolyse nach weiteren 20 Stunden.

Produkt	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn	% Homologe
Methyliodid	9.9		47	
Ethyliodid	14.1	66		
Propyliodid	4.5	21	21	34
Butyliodid	1.1	5.1	10	
Pentyliodid	0.2	1.0	3.0	
Materialbilanz	19.9	93	81	

In einem 0°C -Experiment wird Diethylzink in Ether mit 2.7 Äquivalenten Methyleniodid versetzt (Tab. 7). Das am Schluß der Reaktion noch vorhandene $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$ wird bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse in Methyliodid übergeführt. Die Abreaktion der Dialkylzink-Verbindungen durch Halogen-Metall-Austausch konkurriert erfolgreich mit der Homologisierung, so daß am Schluß noch 47 % Zinkcarbenoid vorhanden sind, die aber kein Dialkylzink mehr vorfinden. Mit sinkender Reaktionstemperatur - 26°C im Versuch der Tab. 6 und 0°C in dem der Tab. 7 - scheint der Anteil an homologen Alkyljodiden zurückzugehen, von 49 % $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$ (Tab. 6) auf 34 % (Tab. 7) unter sonst gleichen Bedingungen. Dies würde für einen höheren Temperaturkoeffizienten der Homologisierung, verglichen mit dem Halogen-Metall-Austausch, sprechen.

Will man die Ergiebigkeit der Homologisierung steigern, empfiehlt es sich, das Diiodmethan langsam in einen Überschuß an Diethylzink einzutragen. Mit einem Molverhältnis 1 : 1 liegt der Diethylzink-Überschuß beim Versuch der Tab. 8 100 % über dem Bedarf des Halogen-Metall-Austauschs. Verglichen mit dem Versuch der Tab. 7, steigt das Ausmaß der Homologisierung von 34 % auf 80 % $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$.

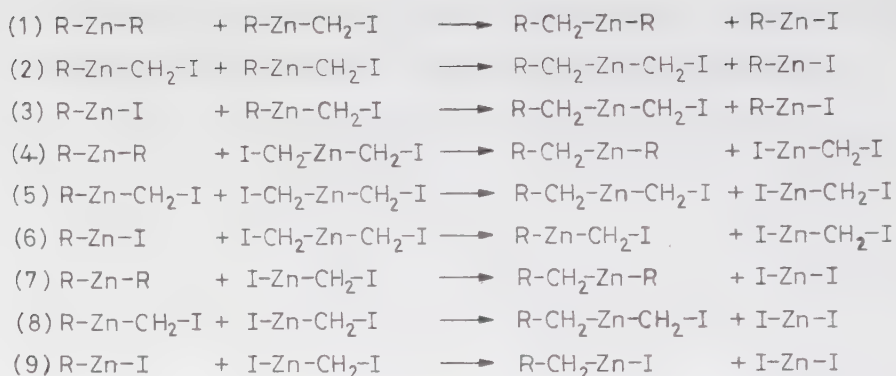
Tab. 8. Reaktion von 22.4 mmol Diethylzink und 21.5 mmol Diiodmethan (1 : 1) in 36 ml Diethylether bei 0°C.

Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink in 11 Stunden; Iodolyse nach weiteren 5 Stunden.

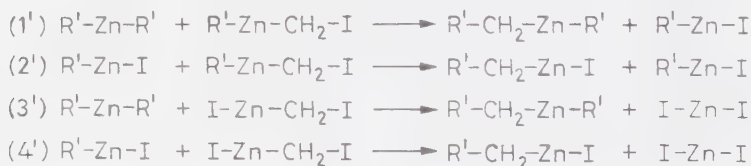
Produkt	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn	% Homologe
Ethyliodid	30.5	68		
Propyliodid	11.8	26	55	
Butyliodid	2.2	4.9	21	
Pentyliodid	0.3	0.7	4.1	
Diiodmethan	2.3		11	
Materialbilanz	44.8	100	91	80

4. Bis(iodmethyl)zink und Diethylzink

Bisher blieb die Möglichkeit, daß Zink als bivalentes Element an zwei verschiedene Partner gebunden sein könnte, unberücksichtigt. Diese Variation läßt neun Homologisierungsreaktionen im System Dialkylzink (R₂Zn) und Diiodmethan denkbar erscheinen. Dabei können R₂Zn, R-Zn-CH₂-I und R-Zn-I als Acceptor und Zn(CH₂-I)₂, R-Zn-CH₂-I sowie I-Zn-CH₂I als Donator für CH₂ fungieren.



Um die Vielfalt nebst möglichen Folgereaktionen einzugrenzen, wird die Annahme gemacht, daß sowohl auf der Donator- ($\text{I-CH}_2\text{-Zn}$) als auch auf der Acceptorseite (R-Zn) die zweiten Organyle am Zink ohne Reaktivitätseinbuße austauschbar sind, d.h. es sollte z.B. gelten: $k_1 = k_3 = k_7$, womit sich die Zahl der Homologisierungstypen auf vier (1') - (4') reduziert; dabei ist $\text{R}' = \text{Alkyl oder } \text{CH}_2\text{-I}$.



ROBERTS et al.⁵² schlossen aus dem Fehlen der $^{13}\text{C-Zn-C-}^1\text{H}$ -Kopplung, daß der Austausch der Methylgruppen im Dimethylzink rasch ist. Wird dieser Befund auch für den Austausch einer Alkylgruppe gegen eine Iodmethylgruppe an-

genommen, so sind die Systeme (2') und (3') experimentell nicht zu unterscheiden.

Die verschiedenen Homologisierungreaktionen greifen in zeitlichem Neben- und Nacheinander ineinander. Allenfalls kann man die Anfangsbedingungen definieren. Wenn ein Molekül $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2$ als CH_2 -Donator wirkt, entsteht $\text{I-Zn-CH}_2\text{-I}$, dem, wie weiter unten gezeigt, eine verminderte Aktivität als Donator zukommt. Auch die Acceptor-aktivität verringert sich beim Übergang von R-Zn-R zu R-Zn-I .

Wie oben gezeigt, wird Bis(iodmethyl)zink durch langsame Zugabe von Diethylzink zu Methyleniodid in Diethylether dargestellt; die Lösung enthält nur noch 1.5 % Methyleniodid bezogen auf $\text{zn-C}_2\text{H}_5$. In diese Reaktionslösung injiziert man Diethylzink und verfolgt den zeitlichen Ablauf der Homologisierung. Dies erfolgt durch Iodolyse, bei der, wie schon früher beschrieben, alle Zn-C -Bindungen gelöst werden; aus $\text{I-CH}_2\text{-zn}$ wird Diiodmethan zurückgebildet. Während des größten Teils der Reaktion dient Bis(iodmethyl)zink als Donator, dem System (1') entsprechend. Erst in der letzten Phase greift gemäß dem gewählten Mengenverhältnis (Tab. 9) $\text{I-Zn-CH}_2\text{-I}$ ein.

Tab. 9. Reaktion von 5.0 mmol Bis(iodmethyl)zink und 3.6 mmol Diethylzink (1.4 : 1) in 19.7 ml Diethylether bei 25°C.
Aufarbeitung: Iodolyse. Alle Ausbeuten in % $\text{zn-CH}_2\text{-I}$.

Reaktions- dauer (min)	Propyl- iodid	Butyl- iodid	Pentyl- iodid	Diiod- methan	Material- bilanz
20	24	7.0	1.2	45	77
85	29	12	3.0	27	72
210	32	15	4.2	15	66

In den ersten 20 Minuten erreicht die Homologisierung ein höheres Ausmaß als in den nachfolgenden 190 Minuten. Man darf daraus schließen, daß das nach dem ersten CH_2 -Übertragungsschritt entstehende $\text{I-Zn-CH}_2\text{-I}$ ein weniger aktiver CH_2 -Donator ist. Der langsame Rückgang in der Materialbilanz geht auf den Zerfall der Zinkcarbenoide zurück; es wird später gezeigt, daß Bis(iodmethyl)zink rascherem Zerfall unterliegt als Iodmethylzinkiodid. Die erste Messung der Tab. 9 wurde nach 75 Minuten (55 Minuten für Bereitung des Bis(iodmethyl)zinks + 20 Minuten nach Diethylzink-Zusatz) vorgenommen. Es ist denkbar, daß für den Fehlbetrag von 23 % in der Materialbilanz schon der Carbenoid-Zerfall verantwortlich ist.

5. Bis(iodmethyl)zink und Ethylzinkiodid

Das System (2') bzw. (3') läßt sich durch Zugabe von Ethylzinkiodid zu Bis(iodmethyl)zink annähern. Dabei wird das

Ethylzinkiodid aus Ethyliodid und Zink-Kupfer-Paar kristallin bereitet ⁵³, in Ether aufgenommen und iodometrisch analysiert. Diese Lösung versetzte man mit wie oben dargestellter Bis(iodmethyl)zink-Lösung in der in Tab. 10 angegebenen Stöchiometrie.

Tab. 10. Reaktion von 5.4 mmol Bis(iodmethyl)zink und 10.8 mmol Ethylzinkiodid (1 : 2) in 11.7 ml Diethylether bei 25°C. Aufarbeitung: Iodolyse. Alle Ausbeuten in % I-CH₂-zn.

Reaktionsdauer (Minuten)	Propyl- iodid	Butyl- iodid	Pentyl- iodid	Diiod- methan	Material- bilanz
70	17	2.2	-	68	87
2890	35	11	2.3	13	61

Die Homologisierung erfolgt hier nicht nur viel langsamer als in Versuch der Tab. 9; man gewinnt auch den Eindruck, daß Bis(iodmethyl)zink nicht der einzige CH₂-Donator ist. Das Gleichgewicht der Austauschreaktion



ist unbekannt. Obwohl die Homologisierung nach 70 Minuten schon 19 % erreicht, steigt sie trotz hohen Zinkcarbenoidgehalts (68 % CH₂I₂) in 2 Tagen nur auf 48 %. Das langsame Absinken der Materialbilanz spiegelt die beachtlich niedrige Zerfallsgeschwindigkeit des I-CH₂-Zn-I wider.

6. Iodmethylzinkiodid und Ethylzinkiodid

Das System (4') wurde durch langsame Zugabe von Methyleniodid zu überschüssigem Ethylzinkiodid realisiert. Die Ausbeuten in Tab. 11 beweisen, daß in diesem System die Homologisierungsgeschwindigkeit überaus gering ist; die Bedingungen entsprechen dem ebenfalls bei 0°C ausgeführten Versuch der Tab. 7.

Wie später gezeigt (Tab. 17), ist der Halogen-Metall-Austausch bei der Erzeugung des Iodmethylzinkiodids schon nach 10 Minuten quantitativ. Das Methyleniodid der Tab. 11 geht bei der Iodolyse aus dem $\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}$ hervor, das Norcaran aus der Abfangreaktion mit 20 Äquiv. Cyclohexen.

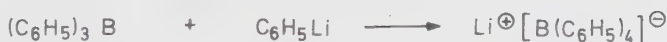
Tab. 11. Reaktion von 9.6 mmol Iodmethylzinkiodid und 10.6 mmol Ethylzinkiodid (1 : 1.1) in 38.3 ml Diethylether bei 0°C.
Zugabeweise: Diiodmethan zu Ethylzinkiodid (1 : 2) während 12 Stunden. Aufarbeitung: Iodolyse bzw. Reaktion mit Cyclohexen (getrennte Proben). Alle Ausbeuten in % $\text{I-CH}_2\text{-Zn}$; Ethyliodid in % Ethyl.

Reaktionsdauer (Minuten)	Ethyl- iodid	Propyl- iodid	Diod- methan	Material- bilanz	Nor- caran
600	95	8.6	46	55	(42)
1980	91	11	38	48	(37)

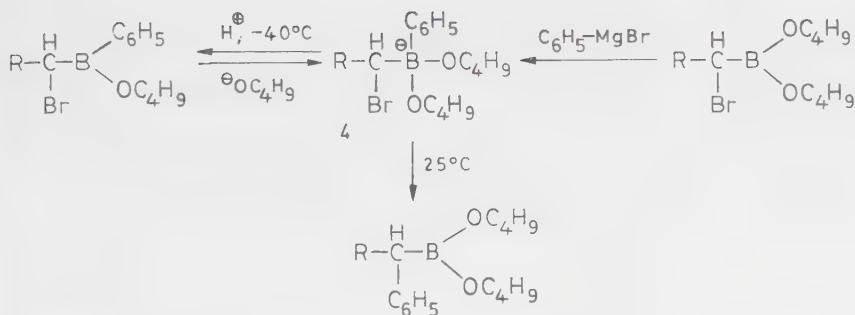
Nach 600 Minuten enthielt das Reaktionsgemisch noch 46 % Iod-methylzinkiodid und 92 % Ethylzinkiodid, ohne daß weitere Homologisierung erfolgte.

7. Literaturbefunde zur Rolle von at-Komplexen

WITTIG, MEYER und LANGE ⁵⁴ zeigten, daß Phenyl-Metall-Verbindungen recht allgemein mit lithium- oder natrium-organischen Verbindungen unter Erhöhung der Koordinationszahl am Metall sog. at-Komplexe bilden. Wichtige Reaktionen gehen auf Umlagerungen in solchen at-Komplexen zurück.

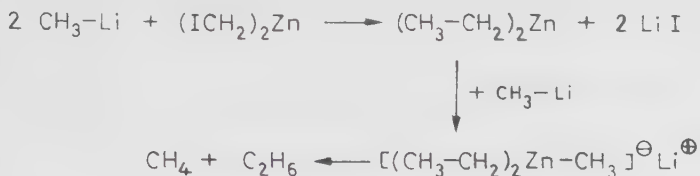


Schema I.

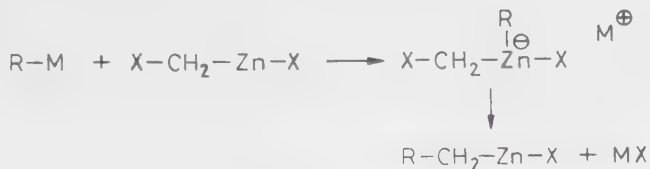


1963 setzten MATTESON und MAH ⁵⁵ Dibutoxy- α -bromalkylboran mit Phenylmagnesiumbromid um (Schema I). Der at-Komplex 4 ließ sich durch Protolyse unter Abspaltung von Butanol

und erst darüber hinausgehendes CH_3Li mit dem GILMAN-Test ⁵⁹ nachweisbar ist. Aus dem Auftreten von Ethan und Methan bei der Hydrolyse wurde folgender Reaktionsablauf erschlossen, der allerdings nicht denknotwendig ist.



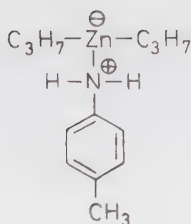
CHAUDRON et al. ⁶⁰ erhielten durch die Einwirkung einer Grignardverbindung auf ein Zinkcarbenoid eine Zinkalkylverbindung. Beide Reaktionen lassen sich durch einen primär gebildeten at-Komplex deuten.



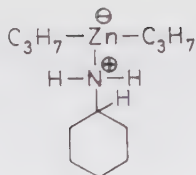
M = Li, -Mg Br,

R = Alkyl, Phenyl ; X = Br, I

Nach ABRAHAM und HILL ⁶¹ wird Dipropylzink durch p-Toluidin 10mal rascher gespalten als mit Cyclohexylamin. Formuliert man die Reaktion über die at-Komplexe 5 und 6 und nimmt die intramolekulare Säure-Basen-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend an, dann führt die höhere Acidität des at-Komplexes 5 zur größeren Aminolyse-Geschwindigkeit,

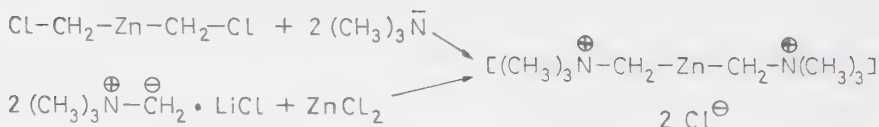


5

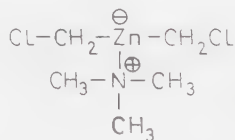


6

während die Nucleophilie des Propylrestes in beiden at-Komplexen dieselbe ist. Nach WITTIG und SCHWARZENBACH⁸ entstand bei der Umsetzung von Trimethylamin mit Bis(chlormethyl)zink eine salzartige Verbindung, deren Struktur durch unabhängige Synthese gesichert wurde.



Auch hier ist die Annahme des at-Komplexes 7 als Zwischenstufe naheliegend.

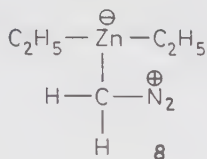


7

8. Diethylzink und Diazoalkane

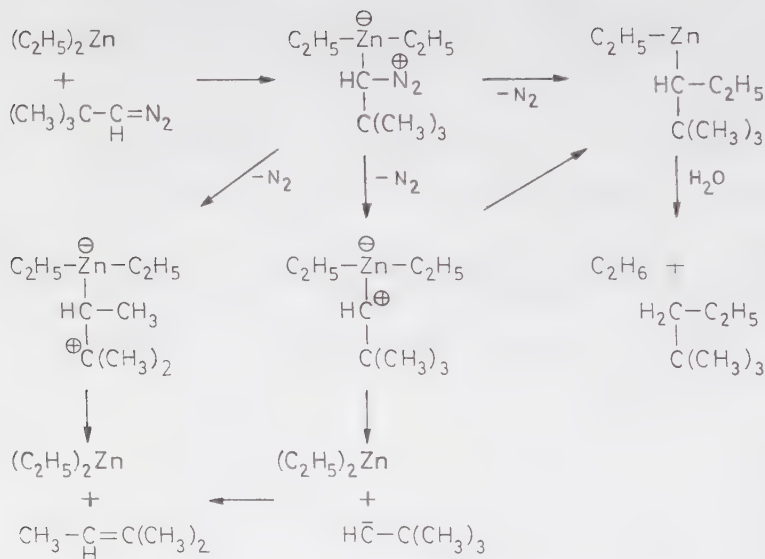
Entgegen den Angaben von WITTIG und WINGLER⁶² beobachtete ich, daß Diethylzink mit Diazomethan zu Polymethylen rea-

giert. Daß auch bei dieser Reaktion eine Einschlebung der Methylengruppe in die Ethylzinkbindung erfolgt, fand ich durch Iodolyse bestätigt; neben Polymethylen waren Propyl- und Butyliodid nachweisbar. Der at-Komplex 8 ist ein Carbenoid, da die Methylengruppe an ein Metallatom (Zink) und eine nucleofuge Gruppe (Diazonium-Stickstoff) gebunden ist.



Ebenso reagiert Diazoneopentan mit Diethylzink unter formaler Einschlebung der Neopentyl-Gruppe in die Ethyl-Zink-Bindung unter Bildung von 2,2-Dimethylpentan. Als Hauptprodukt entsteht hierbei durch die Wanderung einer Methylgruppe (oder über das Neopentylcarben) das 2-Methyl-buten-2. Schema II zeigt verschiedene mechanistische Möglichkeiten auf.

Schema II.



Das Verhalten von Diethylzink als Lewis-Säure gegenüber den schwach nucleophilen Diazoalkanen spricht für die Bildung zinkorganischer at-Komplexe. Es liegt daher nahe, auch die Homologisierung im System Diethylzink + Diiodmethan über at-Komplexe als reaktive Zwischenstufen zu formulieren. HOBERG ⁶³ postulierte solche schon für Homologisierungen im System Butyllithium + Diethyl-iodmethyl-aluminium.

Da die at-Komplex-Bildung mit Ionisation verbunden ist, ist die Ladungsverteilung mit der Elektronegativität der betreffenden Zentralatome korrelierbar, d.h. das elektropositivere Element erhält die positive, das elektronegravitere Element die negative Ladung im at-Komplex. Die Stabilität der at-

Komplexe steigt mit wachsender Differenz ihrer Elektronegativitätswerte. Zur Bildung eines Alkylzinkat-Komplexes empfiehlt sich das Lithium als elektropositives Element.

9. Ethyljodmethylzink und n-Butyllithium

Da die RG-Konstante des Halogen-Metall-Austauschs im System Diethylzink + Diiodmethan größer ist als die RG-Konstante der Homologisierung, erhält man Ethyl-jodmethyl-zink durch rasches Mischen gleicher Äquivalente von Diiodmethan und Diethylzink. Bei 0°C entstehen hierbei nur wenig Homologisierungsprodukte (Tab. 12).

Tab. 12. Reaktion von 6.2 mmol Diethylzink und 6.2 mmol Diiodmethan (1 : 1) in Diethylether bei 0°C; Totalvolumen: 11.7 ml;

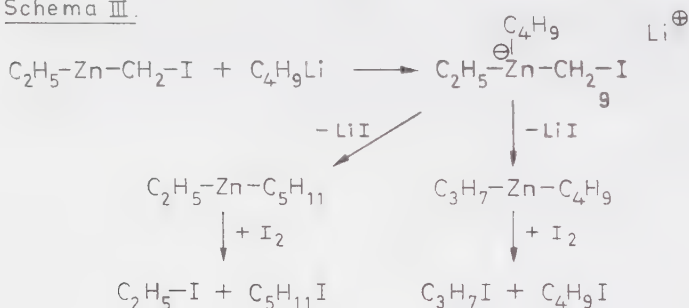
Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink während 5 Minuten. Iodolyse nach weiteren 20 Minuten.

Produkte	mmol	% Ethyl	% zn-CH ₂ -I
Ethyljodid	9.43	76	
Propyljodid	1.21	9.8	20
Butyljodid	0.06	0.5	1.9
Pentyljodid	0.01	0.1	0.5
Diiodmethan ^a	4.95		80
Materialbilanz		86	102

^a Diiodmethan entsteht bei der Iodolyse aus I-CH₂-zn

Die Reaktion des so dargestellten Ethyl-iodmethyl-zinks mit n-Butyllithium bot aus folgendem Grund Interesse. Die at-Komplex-Bildung aus Dialkylzink und Bis(iodmethyl)zink würde einer Autokomplexbildung von Zinkorganylen entsprechen. Viel rascher sollte der at-Komplex aus einem Lithium- und einem Zinkorganyl gebildet werden. Ich sah daher den Reaktionsverlauf des Schemas III voraus.

Schema III.



In die etherische Lösung des Ethyl-iodmethyl-zinks injiziert man in 2 Sekunden 1.3 Äquivalente Butyllithium und löscht nach 10 Sekunden bereits durch Einspritzen einer Probe in etherische Iodlösung (Tab. 13). Eine zweite Probe wird nach 5 Minuten iodolysiert und ergibt die gleichen Resultate; nach 10 Sekunden ist die Reaktion bereits abgeschlossen.

Da die Reaktions-Lösung vor Zugabe des Butyllithiums neben Ethyl-iodmethyl-zink auch schon Propyl-iodmethyl-zink enthält, ist die Stöchiometrie etwas kompliziert; sie wird im Versuchsteil ausführlich erörtert. Nimmt man an, daß das im at-Komplex gebundene Ethyl und Butyl gleich rasch der

Homologisierung unterliegen, dann würde man im Produkt Propyliodid und Pentyliodid im Verhältnis 1.0 erwarten; das experimentelle Molverhältnis von 1.3 stimmt damit überein.

Tab. 13. Reaktion von 4.5 mmol Ethyl-iodmethyl-zink und 6.2 mmol n-Butyllithium (1 : 1.4) in Diethylether bei 0°C; Totalvolumen: 8.4 ml; nach 10 Sekunden Iodolyse.

Produkt	mmol	% (Ethyl + Butyl)	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	6.5	43	
Propyliodid	1.6	11	36
Butyliodid	4.8	32	0
Pentyliodid	1.2	7.9	27
Diiodmethan	nicht nachweisbar		
Hexyliodid	0.34	2.2	7.6
Materialbilanz		96.1	71

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Reaktion der Tab. 13 in 10 Sekunden beendet ist, während die Homologisierung im System Diethylzink + Ethyl-iodmethyl-zink (Tab. 12) langsam erfolgt. Weiterhin läßt sich nachweisen, daß im Reaktionsgemisch außer Butyllithium keine weitere Alkylolithiumverbindung vorliegt. Da nämlich Alkylolithium, nicht dagegen die Dialkylzinkverbindungen, mit 1,2-Dibromethan reagiert, hätten neben Butyllithium auch die anderen Alkylolithiumverbindungen zu den entsprechenden Alkylbromiden führen müssen, als zur Reaktionslösung nach beendeter Homologisierung 1,2-Dibromethan zugefügt wurde.

10. Butyl-iodmethyl-zink und Ethyllithium

Dieser Versuch mit vertauschten Alkylresten bietet ein Pendant zum vorausgehend beschriebenen. Bei der Darstellung des Butyl-iodmethyl-zinks gemäß Tab. 14 bietet die Homologisierung nur eine dürftige Konkurrenz, obwohl das Methyleniodid in die Di-butylzink-Lösung eingetragen wurde; nur 3 % Pentyl- + Hexyl-iodid treten auf.

Tab. 14. Reaktion von 6.2 mmol Dibutylzink und 5.1 mmol Di-iodmethan (1 : 1.2) in Diethylether bei 0°C; Totalvolumen: 11.7 ml;

Zugabeweise: Diiodmethan zu Dibutylzink in 5 Minuten. Nach weiteren 15 Minuten Iodolyse.

Produkt	mmol	% Butyl	% I-CH ₂ -zn
Butyliodid	8.2	81	
Pentyliodid	0.33	3.2	5.3
Hexyliodid	0.01	0.1	0.3
Diiodmethan ^a	4.9		79
Materialbilanz		84	85

^a Diiodmethan bildete sich bei der Iodolyse aus Zinkcarbenoid

Die Reaktion von Butyl-iodmethyl-zink und Ethyllithium verläuft ebenfalls außergewöhnlich rasch und ist spätestens nach 30 Sekunden beendet. Auch hier entsprechen die Homo-

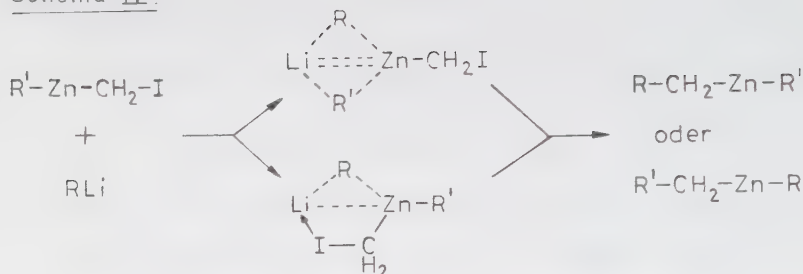
logisierungsanteile (Tab. 15) des im at-Komplex vorliegenden Ethyls und Butyls den berechneten Werten (vgl. experimenteller Teil) unter der Voraussetzung gleicher Geschwindigkeitskonstante der Homologisierung.

Tab. 15. Reaktion von 11.5 mmol Ethyllithium und 3.7 mmol Butyl-iodmethyl-zink (3 : 1) in Diethylether bei 0°C; Totalvolumen: 13.5 ml; nach 30 Sekunden Iodolyse.

Produkt	mmol	% (Ethyl + Butyl)	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	9.5	50	
Propyliodid	1.5	7.9	32
Butyliodid	6.7	35	0
Pentyliodid	0.9	4.7	20
Hexyliodid	0.2	1.0	9
Diiodmethan	nicht nachweisbar		
Materialbilanz		99	61

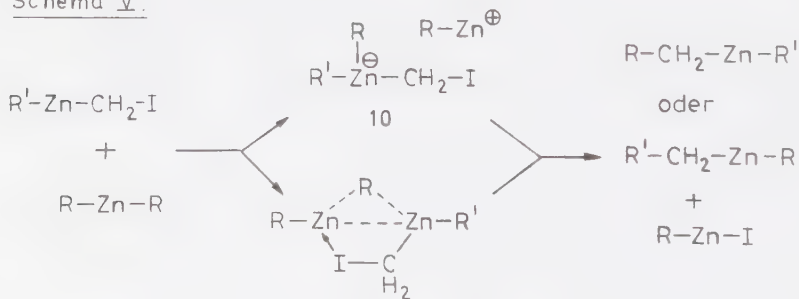
Sowohl die Erhöhung der Homologisierungsgeschwindigkeit als auch die Produktverteilung der Alkyliodide lassen sich mit der Annahme eines at-Komplexes (Schema III) ebenso deuten wie mit Alkyl-verbrückten Elektronenmangel-Komplexen (Schema IV) als reaktiven Zwischenstufen.

Schema IV.



Für eine Bevorzugung des Schemas III spricht die Röntgen-
strukturanalyse des Dilithium-tetramethylzinkats nach WEISS
und WOLFRUM ⁶⁴. Das Zinkat-Anion präsentiert sich als leicht
verzerrtes Tetraeder; die Kohlenstoff-Zink-Bindungen sind,
verglichen mit denen des Dimethylzinks, deutlich aufgewei-
tet. Die Lithium-Kationen sind in den Raum zwischen den
komplexen Anionen eingebettet und von je vier Methyl-Grup-
pen als nächsten Nachbarn umgeben. Die Wechselwirkungskräf-
te zwischen Kohlenstoff und Lithium dürften, schon allein
aufgrund des großen Abstandes (2.52 Å und 2.84 Å gegenüber
2.28 Å im Methylolithium), schwach sein. Diese Struktur
kommt dem Kontakt-Ionenpaar eines at-Komplexes nahe.

Schema V.



Für die Homologisierung zink-gebundenen Alkyls durch Zinkmethylhalogenide ist ebenfalls ein at-Komplex 10 oder ein Elektronenmangel-Komplex 11 denkbar (Schema V). Da die Stabilität der at-Komplexe mit geringer werdender Elektronegativitäts-Differenz der Zentralatome abnimmt, dürften Komplexe des Typs 11 bevorzugt sein.

Eine Erklärung für die höhere Homologisierungsgeschwindigkeit im Lithiumzinkat-Komplex 9 (Schema III) gegenüber dem rein zinkorganischen System des Schemas V bietet die höhere Bildungstendenz des at-Komplexes 9, während die Komplexe 10 und 11 nur in geringer Gleichgewichtskonzentration auftreten dürften. Die größere Bildungstendenz metallorganischer Lithiumzinkat-Komplexe wird auch für die Erhöhung der Eigenleitfähigkeit von Diethylzink durch Zugabe von Ethyl-Alkalimetall um den Faktor 10^8 verantwortlich gemacht ⁶⁵.

Was ist jedoch die Ursache für den hohen Reaktivitätsunterschied bei der Homologisierung in den Systemen Diethylzink + Bis(iodmethyl)zink und Ethylzinkiodid + Iodmethylzinkiodid? Dazu bedarf es einer Nebenbetrachtung.

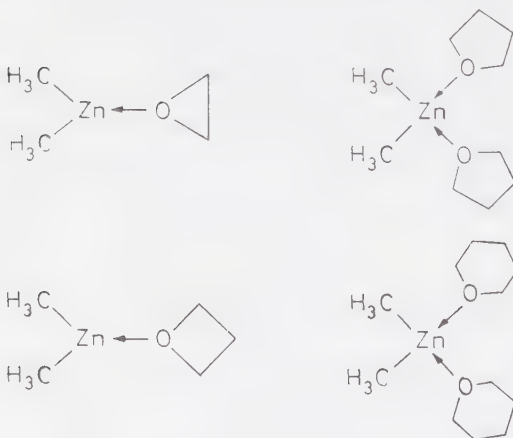
11. Solvatation zinkorganischer Verbindungen

Zinkorganyle bedürfen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration $3d^{10}4s^24p^2$ einer Ergänzung der Valenzschale durch Ausbildung von Elektronenmangel-Bindungen (Dreizentren-Zwei-Elektronen-Bindungen) oder von Elektronen-Donator-Acceptor-Bindungen.

a) durch Donatorlösungsmittel ⁶⁶

Zinkdialkyle bilden mit Elektronendonatoren mehr oder weniger stabile Komplexe. Dialkylzink-Verbindungen können von Dialkyl-ethern nur sehr schwer abgetrennt werden, wie bereits FRANKLAND ⁶⁷ fand. Definierte Addukte mit Dimethyl- oder Diethylether werden jedoch auch bei dem aus sterischen Gründen zur Komplexbildung besonders geeigneten Dimethylzink nicht erhalten ⁶⁸. Die Wechselwirkung von Dialkylzink-Verbindungen mit Ethern von größerer Donatorstärke kann jedoch - insbesondere bei Dimethylzink - zu isolierbaren und definierbaren Additionsverbindungen führen ⁶⁸.

Additionsverbindungen des Dimethylzinks
mit cyclischen Ethern ⁶⁸.

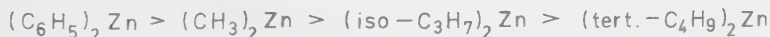


In Lösung sowie in der Dampfphase findet sich eine stufenweise Dissoziation der Komplexe. Mit 1,4-Dioxan bildet Dimethylzink den gut kristallisierenden Komplex 12. Wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol oder Cyclohexan zeigen, erfolgt im Gegensatz zu den Additionsverbindungen des Dimethylzinks mit cyclischen Monoethern keine Dissoziation der Komplexe; allerdings findet sich eine deutliche Dissoziation in der Gasphase ⁶⁹.



12

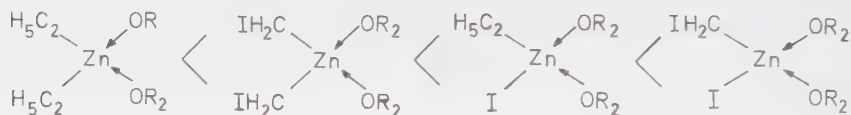
Mit 2 Mol Amin ergeben Zinkorganyle besonders stabile Additionsverbindungen ⁷⁰. Die Stabilität der Addukte ist ebenso mit der Stärke der Elektronendonatoren wie mit der Acceptorstärke der Zinkverbindungen korrelierbar. Mit dem gleichen Elektronendonor verringert sich die Stabilität des Additionskomplexes in der Reihe ⁷¹



Mit abnehmender Stabilität des Additionskomplexes sollte jedoch dessen Reaktivität zunehmen. ABRAHAM und ROLFE ⁷² zeigten, daß in Tetrahydrofuran die Austauschreaktion von Phenylquecksilberchlorid mit Dimethylzink langsamer abläuft als die mit Diisopropylzink. Noch stabiler sind Addukte der Alkylzinkhalogeniden,

da hier die Acceptorstärke durch den negativen, induktiven Effekt des Halogens vergrößert wird ⁷³.

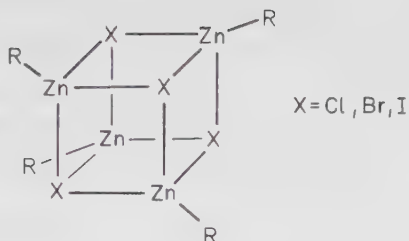
In Anwesenheit von Lösungsmittel mit n-Donatorfunktion sind Organozinkhalogenide zugänglich, die ohne diese Solventien bei den zur Herstellung notwendigen Temperaturen bereits zerfallen ⁷⁴. Man darf erwarten, daß die Stabilität der Etherate mit zunehmendem Lewisäure-Charakter des Zinkorganyls ansteigt in folgender Reihe:



Wenn man wieder zunehmende Stabilität mit abnehmender Reaktivität korreliert, ergibt sich hinsichtlich Donator- und Acceptoraktivität bei der Methylen-Übertragung Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

b) Halogen-verbrückte Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe

Höhere Koordinationszahlen werden durch Autokomplexbildung erzielt. So bilden Äthylzinkiodid, -bromid und -chlorid in Benzol Tetramere, wobei angenommen wird, daß sich die Zink- und Halogenatome zu einem Kubus ordnen ⁷⁵. In Anwesenheit von n-Donator-Solventien (z.B. Diethylether) sind die Ethylzinkhalogenide monomer ⁷⁶ aufgrund der geringeren Stabilität der Halogen-verbrückten Species gegenüber den Addukten mit n-Donator-Solventien.



c) Alkyl-verbrückte Elektronenmangel-Komplexe

Kryoskopische Messungen ⁷⁷ ergaben, daß Diethylzink in polaren und unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Dioxan, Diethylether, Heptan, Benzol) monomer vorliegt im Gegensatz zu Triethylaluminium, bei dem durch Röntgenstrukturanalyse ⁷⁸ gesichert wurde, daß es in Abwesenheit von n-Donator-Solventien dimer vorliegt. Entsprechend den Aluminiumtrialkylen scheinen auch die Zinkalkyle einem raschen Alkyl-Austausch zu unterliegen. Neben dem Befund von ROBERTS et al. ⁵² (S. 30) beobachteten HAM und MOLE ⁷⁹ in einem Gemisch aus Dimethylzink und Diphenylzink bei -10°C im ¹H-NMR-Spektrum nur einen Peak für die Methylgruppe, während bei -30°C je ein Methylsignal für Dimethylzink und Methylphenylzink auftrat.

Der experimentelle Nachweis eines Elektronenmangel-Komplexes beim Alkyl-Austausch von Zinkalkylen ist wegen dessen geringer Stabilität noch nicht erbracht. Der Grund für die höhere Stabilität der alkyl-verbrückten Elektronenmangel-Komplexe von

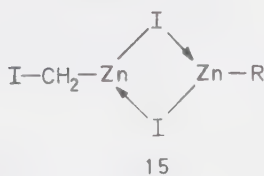
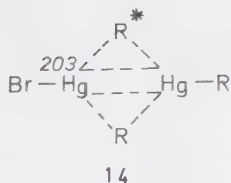
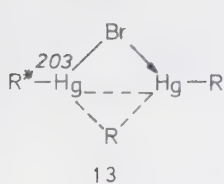
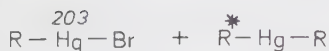
Aluminium-alkylen, verglichen mit Zink-alkylen, beruht auf der höheren Austauschenergie, die bei der Wechselwirkung zwischen den nahezu energiegelichen Atomorbitalen von Aluminium und Kohlenstoff resultiert und die im Fall der Zinkorganyle wegen der energetisch ungleichen Atomorbitale von Zink und Kohlenstoff wesentlich geringer ist. Dennoch würde der rasche Alkyl-Austausch im Auftreten von alkyl-verbrückten Elektronenmangel-Komplexen, wenn auch in bescheidener Gleichgewichtskonzentration, eine zwanglose Erklärung finden. Eine Analogie bieten die Magnesium-alkyle, die in Tetrahydrofuran monomer vorliegen; FRAENKEL et al.⁸⁰ machten mit kinetischen ¹H-NMR-Untersuchungen in diesem Lösungsmittel einen Alkyl-Austausch-Mechanismus über ein Dimeres wahrscheinlich.

d) Vergleich der Stabilität von Elektronen-Donator-Acceptor- bzw. Elektronenmangel-Komplexen

Bei aluminium-organischen Verbindungen sind Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe stabiler als alkyl-verbrückte Elektronenmangel-Komplexe. So wird das dimere Trialkylaluminium durch Ether in die Komplexe des Monomeren gespalten. Dagegen ist das in Kohlenwasserstoffen hexamere Butyllithium (Aggregation durch Elektronenmangel-Bindungen) in Ether noch tetramer. Besonders eindrucksvoll läßt sich der Übergang vom Elektronenmangel- zum Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex mit unterschiedlich hybridisierten Aluminiumorganylen zeigen. Durch Röntgenstrukturanalyse⁸¹ wurde für Di(μ -trans-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)(tetraisobutyl)aluminium das Vorliegen von Elektronen-

Donator-Acceptor-Bindungen mit den π -Elektronen des acetylenischen Restes gesichert.

Wie groß ist die Neigung von Metallorganyle, gleichzeitig eine Elektronenmangel- und eine Elektronen-Donator-Acceptor-Bindung einzugehen? Bei einem Gemisch von optisch aktivem und radioaktiv markiertem sek.-Butylquecksilberbromid mit optisch inaktivem Di-sec.-butylquecksilber beobachteten INGOLD et al.⁸² dieselbe Abnahmegeschwindigkeit der Radioaktivität wie der optischen Aktivität und sicherten damit, daß das Brom des Alkylquecksilberbromids und nicht der Alkylrest dem Austausch unterliegt. Ursache ist die größere Komplexstabilität von 13 gegenüber 14.

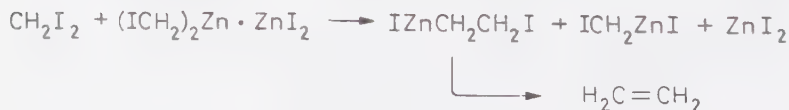


Auch im Fall der Homologisierung zinkorganischer Verbindungen durch Zinkcarbenoide besteht eine Konkurrenz zwischen Elektromangel- und Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen, wobei einer Elektronen-Donator-Acceptor-Bindung aufgrund ihrer höheren Bindungsstärke der Vorzug zu geben ist. Für die niedrigere Homologisierungsgeschwindigkeit des Systems Iodmethylzinkiodid/Ethylzinkiodid gegenüber Bis(iodmethyl)zink/Diethylzink könnte man die Bildung des nicht zur Homologisierung führenden Komplexes 15 verantwortlich machen.

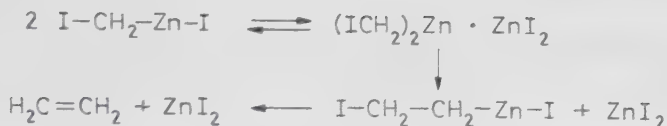
C. Zerfall der Zinkcarbenoide

1. Literaturbefunde

Die Zerfallsprodukte in Diethylether wurden von verschiedenen Autoren untersucht. SIMMONS und BLANCHARD ⁸³ fanden bis zu 85 % Ethylen, daneben Propen und Cyclopropan, bei längeren Reaktionszeiten auch Methyljodid, Methan und - in geringen Mengen - Isopropylethylether. Letztere Verbindung entsteht, wie durch Deuterierungsversuche belegt wurde, über einen Ylid-Mechanismus des Zinkcarbenoids mit Diethylether und stellt keine direkte Insertion dar. Die Autoren diskutieren zwei Mechanismen der Ethylen-Bildung: a. Umsetzung des ICH_2Zn mit Methylenjodid in einer Reaktion vom Wurtz-Typ;



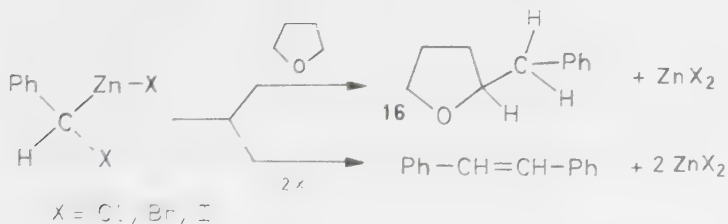
b. Eine Methylenübertragung, die auf eine Homologisierung hinausläuft:



WITTIG und WINGLER ⁶² fanden bei der Reaktion von Diazomethan mit Zinkhalogeniden ebenfalls Ethylen, Cyclopropan und Propen. Nach ihren Untersuchungen ist Bis(chlormethyl)zink stabiler als Bis(iodmethyl)zink. Nach 16-stündigem Kochen in Diethylether waren noch 65 % Bis(chlormethyl)zink und 30 % Bis(iodmethyl)zink vorhanden.

GOH und GOH ⁶⁴ berichteten über den Zerfall von α -Halogenbenzylzinkhalogeniden in Tetrahydrofuran. Neben 1,2-Diphenylethylen wurde das Produkt einer formalen Phenylcarben-Einschiebung in die α -CH-Bindung des Tetrahydrofurans gefunden. Auch hier ist ein Ylidmechanismus mit primärem Angriff des Zinks am Sauerstoff denkbar.

Die Ausbeute an 16 war von der Natur des Zinkcarbenoids abhängig: X = Cl 33 %, Br 27 %, I 18 %. α -Chlorbenzylzinkchlorid zerfällt etwas rascher als α -Iodbenzylzinkiodid.



2. Kinetische Messungen des Zerfalls von Iodmethylzinkiodid und Bis(iodmethyl)zink

Iodmethylzinkiodid wurde durch die Reaktion von Ethylzinkiodid mit Methyleniodid in Diethylether ⁴⁹ dargestellt. Ich verfolgte die Zerfallsreaktion des Iodmethylzinkiodids bei 30°C über zwei Halbwertszeiten. Zu definierten Zeiten entnommene Proben werden der Iodolyse unterworfen; das entstandene Methyleniodid bestimmt man gaschromatographisch gegen Toluol als mitgeführtem Standard. Die Auswertung mit der integrierten Geschwindigkeitsgleichung, vor allem bei Variation der Anfangskonzentration, belegt, daß der Zerfall des Iodmethylzinkiodids nach zweiter Reaktionsordnung verläuft (Abb. 2). Die Auftragung nach der ersten Ordnung führt zu starker Abweichung von der Linearität und größerer Inkonstanz des k_1 -Wertes.

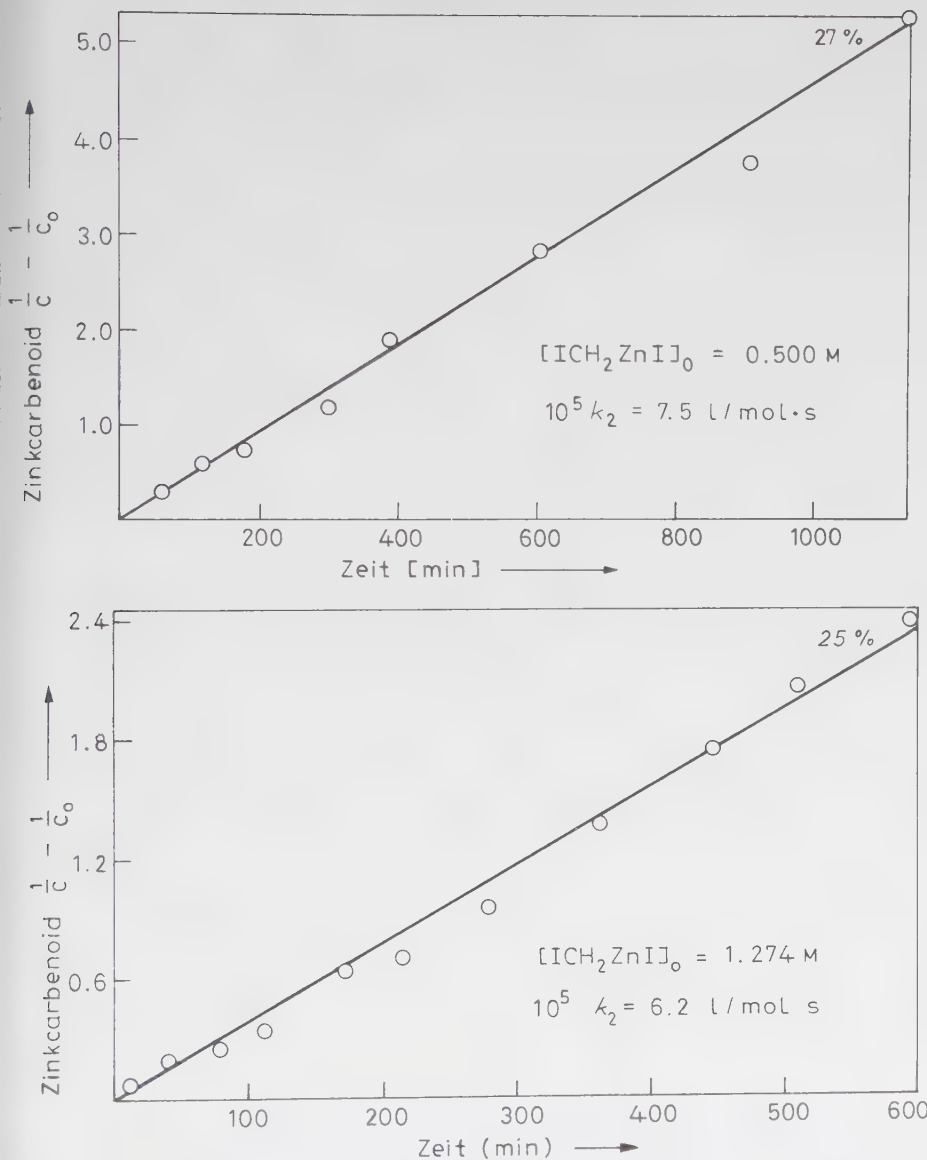


Abb. 2. Kinetik des Zerfalls des Iodmethylzinkiodids in Diethylether bei 30°C (KGC-Analyse). Auf der Ordinate findet sich die Bildung des Methyleniodids (Iodolyse) aufgetragen

Bis(iodmethyl)zink wurde aus Diethylzink und Methyleniodid in Diethylether dargestellt (S. 19). Die zeitliche Abnahme der Zinkcarbenoid-Konzentration verfolgt man kinetisch bei 30°C nach der zuvor beschriebenen Methode (Abb. 3).

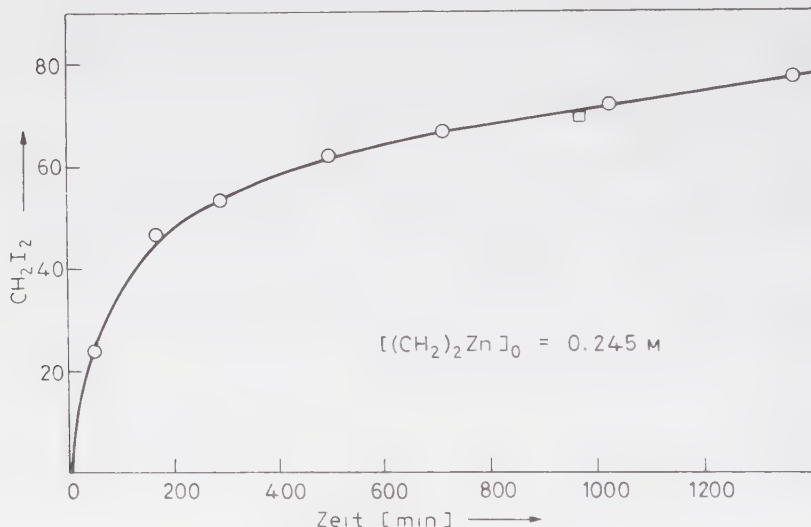


Abb. 3. Kinetik der Zerfallsreaktion von Bis(iodmethyl)zink (aus Diethylzink und Diiodmethan) in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse). □ Meßwert von WITTIG und WINGLER ⁶²

Da sich die Zerfallskurve weder nach der ersten noch nach der zweiten Reaktionsordnung auswerten ließ, wurde folgende Überlegung angestellt: Ausgehend von Bis(iodmethyl)zink sollte nach 50-proz. Zerfall nur noch Iodmethylzinkiodid vorliegen:



Danach kann man die Zerfallskurve von Bis(iodmethyl)zink in zwei Abschnitte zerlegen, wobei praktisch der erste Teil den Zerfall von Bis(iodmethyl)zink, der zweite Teil den des Iodmethylzinkiodids widerspiegelt. Die Auswertung des zweiten Teils der Zerfallskurve von Abb. 3 nach einer Reaktion zweiter Ordnung (Abb. 4) ergibt eine Gerade mit derselben Steigung wie beim Zerfall des aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan dargestellten Iodmethylzinkiodids. Da der Zerfall in der ersten Hälfte der Umsatzkurve von Abb. 3 um ein mehrfaches rascher erfolgt, ist die Annahme berechtigt, daß nach 50-proz. Zerfall von Bis(iodmethyl)zink überwiegend Iodmethylzinkiodid im Reaktionsgemisch vorliegt. Die auf Bis(iodmethyl)zink zurückgehende Anfangsgeschwindigkeit beträgt $10^4 k_2 = 4.3 \text{ l/mol s}$, ist also 6mal rascher, wobei zu Vergleichszwecken die zweite Ordnung errechnet wurde.

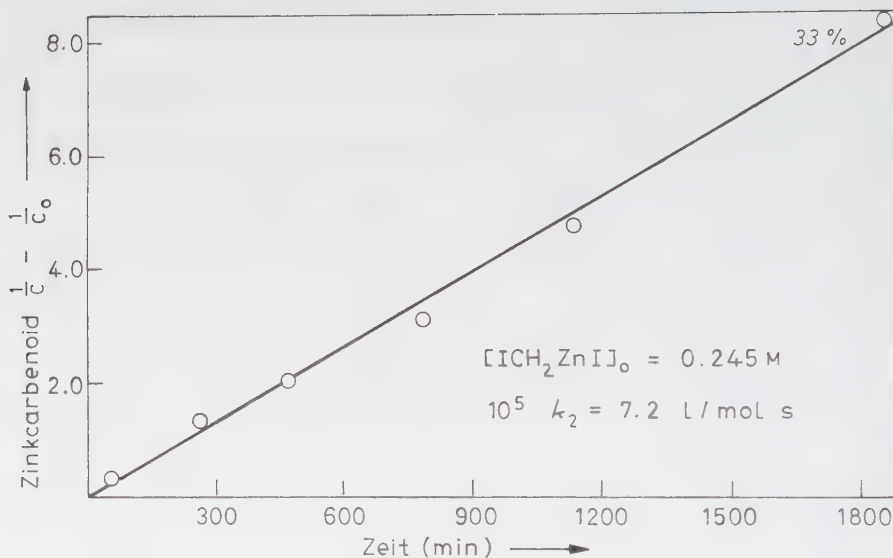


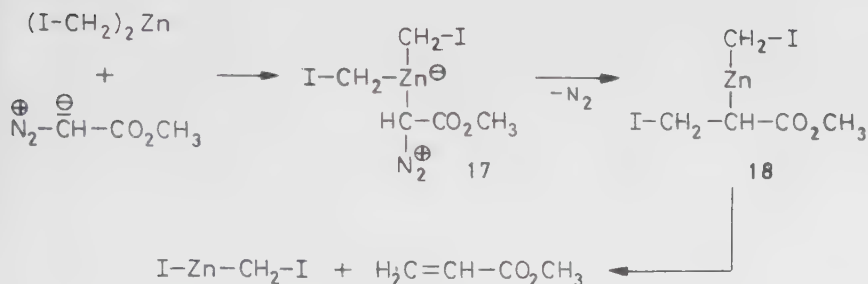
Abb. 4. Kinetik der Zerfallsreaktion des Iodmethylzinkiodids
(aus Diethylzink und Diiodmethan nach 50 % Zerfall)
in Diethylether bei 30°C (KGC-Analyse)

3. Bis(iodmethyl)zink und Diazoessigsäuremethylester

Zu einer Lösung von Bis(iodmethyl)zink in Diethylether tropft man langsam Diazoessigsäure-methylester. In dem sich langsam entfärbenden Reaktionsgemisch werden nach Hydrolyse 20 % Acrylsäure-methylester gefunden.

Bis(iodmethyl)zink reagiert als elektrophiles Agens mit Diazo-

essigsäure-methylester. Der at-Komplex 17 - evtl. zu ersetzen durch die oben diskutierten metallorganischen Komplexstrukturen - bietet eine bildhafte Darstellung, um die ICH_2 -Wanderung darzutun. Die Verbindung 18 sollte rasch die Olefin-bildende Eliminierung erleiden.



4. Diskussion

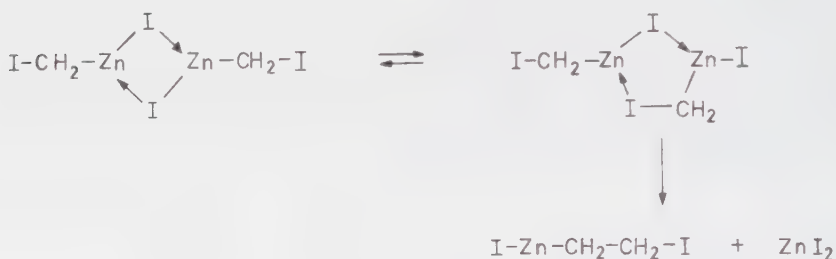
Weiter unten wird vom Schlenk-Gleichgewicht des Iodmethylzinkiodids



die Rede sein. Ist es denkbar, daß der Zerfall des Iodmethylzinkiodids über das im eingestellten Gleichgewicht befindliche Bis(iodmethyl)zink erfolgt? Ein Zusatz von Zinkiodid sollte dann die Konzentration der reaktiven Species vermindern und den Zerfall verlangsamen. Zwar wurde kein Versuch

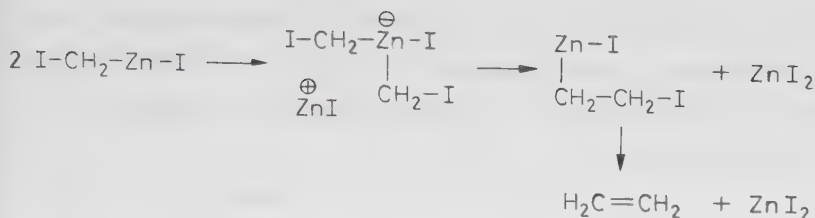
mit ZnI_2 -Zusatz ausgeführt, jedoch entsteht ZnI_2 beim Zerfall von ICH_2ZnI und sollte den Zerfall zunehmend verlangsamen. Die zweite Reaktionsordnung des Zerfalls sollte gestört sein.

Anders ist dies, wenn die Schlenk-Produkte im Komplexverband verbleiben, wie es folgende Darstellung wiedergibt:



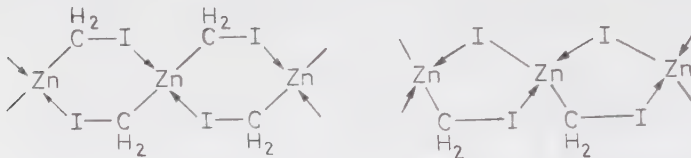
Die experimentelle zweite Ordnung weist darauf hin, daß in Ether jedenfalls der größte Teil des ICH_2ZnI monomer vorliegt. Möglicherweise ist die Bildung des bimolekularen Komplexes, innerhalb dessen sich jetzt die Ethylen-Bildung vollzieht, geschwindigkeitsbestimmend.

Die vorstehend beschriebene Acrylsäureester-Bildung läßt keinen Zweifel daran, daß die ICH_2 -Gruppe im Komplex vom Zink zum Kohlenstoff zu wandern vermag. Die Annahme eines analogen Mechanismus für die Bildung von Ethylen beim Zerfall der Zinkcarbenoide liegt nahe. Der at-Komplex dient der Illustration des Prinzips.



Wie immer der binukleare Komplex aussieht, in welchem die ICH_2 -Gruppe vom Zink an den Kohlenstoff einer zweiten Zn-gebundenen ICH_2 -Gruppe wandert, die Bildung dieses Komplexes oder/und die Wanderungsgeschwindigkeit in diesem wird für $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}$ größer sein als für ICH_2ZnI . Das elektronegative Iod als Zink-Substituent wird die Elektronendichte am Zink vermindern und damit die Neigung zur anionischen Ablösung von ICH_2 mindern. Die unterschiedlich starke Solvation der Zinkcarbenoide durch Diethylether wirkt dem Zerfall entgegen. Tatsächlich ist die Lebensdauer von Zinkcarbenoiden in Pentan gering. Wie auf S. 18 gezeigt, sind nach 120 Minuten bei 27°C nur noch 3 % Zinkcarbenoid vorhanden. Diese 3 % waren als Norcaran nachweisbar, auch wenn die Ausgangskonzentration des Zinkcarbenoids um den Faktor 2 variiert wurde. Dieses Ergebnis wäre mit der ersten Reaktionsordnung beim Zerfall der Zinkcarbenoide in Pentan vereinbar. Dies ist nur denkbar, wenn die Zinkcarbenoide in Pentan nicht monomer, sondern aggregiert vorliegen. Auf S. 50 und 51 wurde berichtet, daß Diethylzink in polaren wie unpolaren Solventien monomer ist, während Ethylzinkiodid in Diethylether monomer, in Heptan und Benzol dagegen tetramer vorliegt. Bis(iodmethyl)zink und besonders Iodmethylzinkiodid sollten in ihrer Elektronenacceptor-

Eigenschaft dem Ethylzinkiodid nicht weit nachstehen. Eine Komplexbildung mit Donatorlösungsmitteln sowie die Bildung von verbrückten Komplexen in Kohlenwasserstoffen erscheint daher möglich.



Daß Metallcarbenoide in Donatorlösungsmitteln stabiler sind als in inerten, ist nicht neu. KÖBRICH und FISCHER⁸⁶ zeigten, daß Chlormethylolithium bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran wesentlich beständiger ist als in Diethylether und sogar die methylenierende Eigenschaft verliert^{86, 87}. Auch Aluminiumcarbenoide¹¹ werden durch Zusatz von Diethylether stabilisiert. So zerfällt Tris(chlormethyl)aluminium in Diethylether erst bei 100°C, während Iodmethyl-diethyl-aluminium nur unterhalb -10°C in Pentan stabil ist.

Die Bildung von Polymethylen wird beim Zinkcarbenoid-Zerfall nicht beobachtet. Beim Einengen einer etherischen Bis(iodmethyl)zink-Lösung im Vakuum erhält man ein zähes Öl, das Diethylether hartnäckig festhält. Bei weiterem Einengen und Erwärmen (Wasserbad 100°C) bilden sich Ethylen und Zinkiodid.

5. Simmons-Smith Reagents

Auch das homogene, d.i. vom überschüssigen Metall abpipettierte

nate). Versuche mit unterschiedlicher Anfangskonzentration und variablem ZnI_2 -Zusatz stehen noch aus. Weitere Versuche müssen lehren, ob Simmons-Smith-Reagens und Iodmethylzinkiodid (aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan) wirklich verschieden sind. Ein Gehalt an $\text{IZn-CH}_2\text{-ZnI}$ ⁴⁷ kann solche Unterschiede verursachen.

D. Kinetische Messung der Methylenierung von Olefinen mit Zinkcarbenoiden (Bildung von Cyclopropanen)

1. Zur Darstellung von Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid

WITTIG und WINGLER ⁶² gaben an, das Bis(iodmethyl)zink aus Zinkiodid und 2 Äquivalenten Diazomethan in Ether zu 80 % erhalten zu haben; der Iodverbrauch bei der Iodolyse ergab diesen Wert. Da bei weiterer Diazomethan-Zugabe nur Äthylen-Bildung beobachtet wurde, gelang es nicht, Bis(iodmethyl)zink in höherer Ausbeute herzustellen. Unter Annahme eines Schlenk-Gleichgewichts zwischen Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid + ZnI_2 kann das WITTIGsche Produkt als Gemisch dieser beiden Zinkcarbenoide im Verhältnis 60 : 40 interpretiert werden. BURGER ⁸⁷ gelangte in mehreren Versuchen mit derselben Methode stets zu Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid im 46 : 54-Verhältnis; die iodometrische Analyse des $\text{ICH}_2\text{-zn}$ wurde hier mit der Komplexometrie des Gesamtzinks kombiniert.

Auf S. 19 wurde gezeigt, daß durch langsames Zutropfen von Diethylzink zu Methyleniodid in Diethylether die Homologi-

sierung weitgehend unterdrückt werden kann. Iodmethylzinkiodid, das von Ethylzinkiodid nur langsam homologisiert wird, entsteht aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan.



Wie aus den Tab. 16 und 17 hervorgeht, vollzieht sich der Halogen-Metall-Austausch in beiden Fällen schon bei 0°C rasch.

Tab. 16. Reaktion von 5.73 mmol Diethylzink mit 11.1 mmol Diiodmethan (1 : 1.94) in 15 ml Diethylether bei 0°C; Zutropfen des Diethylzinks in 10 Sekunden.
KGC-Analyse nach Hydrolyse

Probe nach min	Ethyliodid		Propyliodid		Diiodmethan %
	mmol	% Ethyl	mmol	% Ethyl	
1	9.31	83.9	0.08	0.7	13.6
2	10.7	96.4	0.14	1.3	2.0
20	11.0	98.7	0.15	1.4	Spuren

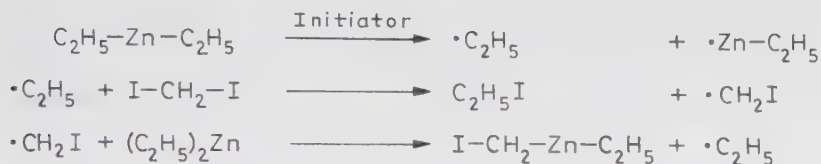
Tab. 17. Reaktion von 12.2 mmol Ethylzinkiodid mit 11.4 mmol Diiodmethan (1.07 : 1) in 13 ml Diethylether bei 0°C; Zutropfen in 10 Sekunden. KGC-Analyse nach Hydrolyse

Probe nach min	Ethyliodid		Propyliodid	Diiodmethan
	mmol	% Ethyl	% Ethyl	%
1	10.4	91	nicht nachweisbar	2.4
3	11.0	96	"	0.6
6	11.1	97	"	Spuren
11	11.4	100	"	Spuren
20	11.4	100	"	nicht nachweisbar

Die Arbeitsweise der Tab. 16 führt erstmals zu Lösungen annähernd reinen Bis(iodmethyl)zinks. FURUKAWA et al.³⁹ hatten dessen Darstellung wegen der unten erwähnten Explosionen vermieden und zur Methylenierung von Alkenen eine in-situ-Technik empfohlen, bei der das Diiodmethan der Lösung von Diethylzink und Olefin in Benzol oder Pentan zugefügt wurde. Als aktives Agens tritt dabei Ethyl-iodmethyl-zink auf.

Nach MIYANO, YAMASHITA und HASHIMOTO⁸⁸ findet der Halogen-Metall-Austausch des Diethylzinks mit Diiodmethan über eine Radikalkette statt. Bei der Reaktion in Benzol in Anwesenheit von Styrol ist der Umsatz an Phenylcyclopropan von der Radikalstarter-Konzentration abhängig. Bestrahlung mit UV-Licht, Zufuhr von Sauerstoff oder Zugabe von Azobisisobu-

tyro-nitril sollen bei 50 - 70°C die Bildung des Phenylcyclopropans beträchtlich beschleunigen. Folgende Radikalkette wurde von den Autoren ⁸⁸ für die Bildung des Zinkcarbenoids verantwortlich gemacht:



Weder in Diethylether noch in Pentan habe ich Anspringschwierigkeiten der Zinkcarbenoid-Bildung bei vorstehendem Halogen-Metall-Austausch beobachtet. Allerdings trat bei der Zugabe von Diethylzink zur Pentanlösung von Diiodmethan und Cyclohexen einmal eine Explosion durch Wärmestau auf; FURUKAWA et al. ³⁹ warnen vor solchen Explosionen bei der angegebenen Arbeitsweise. Gibt man dagegen das Diiodmethan zum vorgelegten Diethylzink in Pentan, springt die Reaktion sofort an, wie die Abscheidung des ZnI_2 als Folgeprodukt des Zinkcarbenoids lehrt. Wenn dessen Bildung wirklich über obige Radikalkette erfolgt, dann dürfte normalerweise - in Ether stets - eine ausreichende Konzentration an Kettenträgern den raschen Ablauf des Halogen-Metall-Austausches garantieren. MIYANO und HASHIMOTO ⁸⁹ empfehlen die O_2 -beschleunigte Methylenierung von Alkenen mit Diethylzink + Dihalogenmethan in Benzol; die Cyclopropan-Ausbeuten betrugen 70 - 100 %, bezogen auf das Olefin. Da O_2 lediglich die Radikalkette für den Halogen-

Metall-Austausch zündet, also an der Carbenoid-Bildung beteiligt ist, halte ich die Umsetzung in Diethylether für bequemer und ergiebiger. Wie erwähnt, erfolgt hier die Bildung des Carbenoids spontan und rasch.

2. Bis(iodmethyl)zink und Cyclohexen

Um die konkurrierende Zerfallsreaktion von Bis(iodmethyl)zink zurückzudrängen, wird Cyclohexen im Überschuß eingesetzt. Als erstes Modell für die kinetische Untersuchung diente Cyclohexen, das mit Bis(iodmethyl)zink Norcaran-Ausbeuten von 91 - 97 % (Tab. 18) liefert, aber auch mit Iodmethylzink-iodid noch bis zu 89 % davon ergibt.

Dem Reaktionsgemisch werden Proben entnommen, in denen man nach Hydrolyse durch KGC Norcaran gegen einen mitgeführten Standard bestimmt. Bei 30°C liegt die Reaktionsgeschwindigkeit in einem bequem meßbaren Bereich. Zur Aufstellung der Zeit-Umsatzkurven wurde stets die Norcaran-Ausbeute beim letzten Meßpunkt mit 100 % gleichgesetzt.

Tab. 18. Methylenierungen des Bis(iodmethyl)zinks bzw. Iodmethylzinkiodids mit Cyclohexen bei 30°C in Diethylether

$[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0$ mol/l	$[\text{I}-\text{CH}_2-\text{Zn}-\text{I}]_0$ mol/l	[Cyclohexen] mol/l	Norcaran % ICH_2zn	nach Zeit (h)
0.170		3.17	97	26
0.0864		1.53	94	70
0.0587		1.03	91	45
0.0871		3.13	94	72
	0.208	3.12	84	20
	0.102	3.08	89	22

Als Sonde für die Vollständigkeit der Bildung des Bis(iodmethyl)zinks wurde die Ethyliodid-Ausbeute benützt. Wie aus Abb. 6 zu ersehen, bleibt die Ethyliodid-Konzentration während der Reaktion konstant. Gleiches gilt für die Konzentration des im Überschuß eingesetzten, unverbrauchten Diiodmethans.

a) Umsatzkurve und Wechsel im methylenierenden Agens

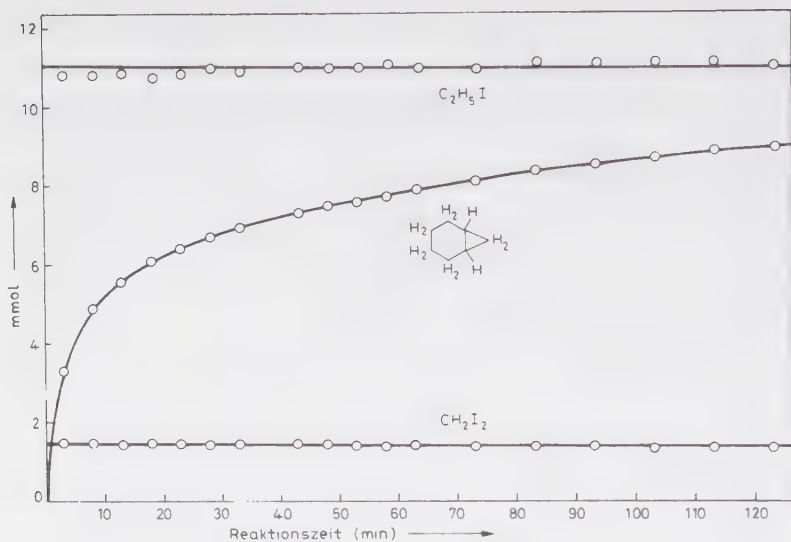


Abb. 6. Zeit-Umsatz-Kurve von 5.53 mmol Bis(iodmethyl)zink mit 12.4 mmol Cyclohexen in 32.5 ml Diethylether bei 30°C; KGC-Analyse

Der Habitus der Konzentrations-Zeit-Kurve in Abb. 6 verrät, daß sich die Bildungsgeschwindigkeit des Norcarans nach 50-proz. Umsatz auffallend verlangsamt. Handelt es sich um einen Wechsel im methylenierenden Agens oder wird ein unbekannter Katalysator im Lauf der Reaktion verbraucht?

MIYANO und HASHIMOTO ⁸⁹ berichteten 1971 über eine Beschleunigung der Methylenierung des Cyclohexens mit Diethylzink und Diiodmethan durch Sauerstoff. Diesen Effekt kann ich nicht bestätigen. Zutritt von wenig Sauerstoff bewirkt eine Ausbeuteverminderung von 97 % auf 92 % Norcaran. Die Geschwindigkeit der Methylenierung bleibt jedoch unverändert (Tab. 90, Versuchsteil).

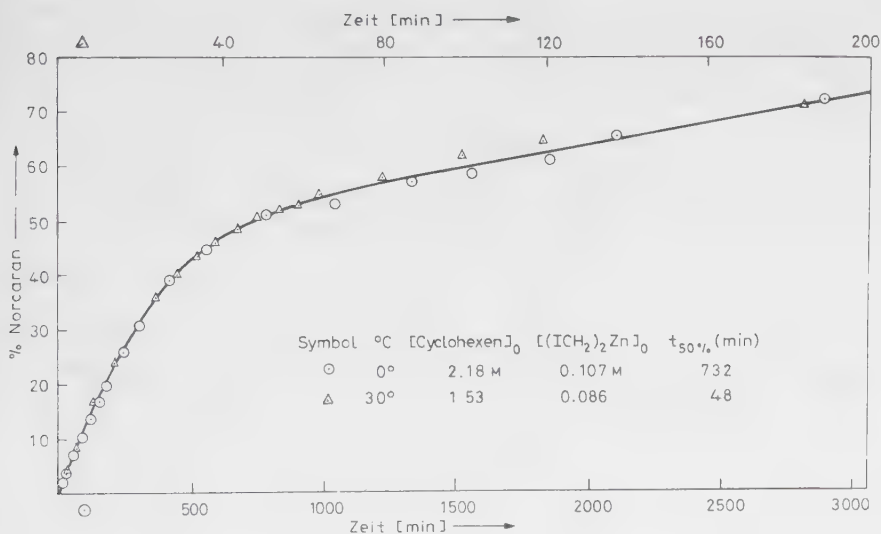


Abb. 7. Konzentrations-Zeit-Funktionen der Norcaran-Bildung in Diethylether bei 30°C und 0°C (KGC-Analyse)

Läßt man Bis(iodmethyl)zink mit Cyclohexen bei 0°C reagieren,

so tritt in der Konzentrations-Zeit-Kurve der gleiche Knick nach ca. 50 % Umsatz auf wie bei 30°C (Abb. 7). Die für 50-proz. Norcaran-Bildung erforderliche Reaktionszeit unterscheidet sich bei den beiden Versuchen 15-fach. Korreliert man die beiden Zeitmaßstäbe derart, daß die Umsatzkurven im ersten Teil zusammenfallen, dann "stimmt" auch der zweite.

Die Annahme eines Wechsels im methylenierenden Agens ist daher naheliegend; in der ersten Hälfte reagiert Bis(iodmethyl)-zink mit Cyclohexen zu Norcaran nach folgender Bruttogleichung:



Nach einem Umsatz von 50 % liegt praktisch nur noch Iodmethylzinkiodid vor, das mit Cyclohexen weiterreagiert. Die Übereinstimmung des Habitus beider Umsatzkurven in Abb. 7 überzeugt davon, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten beider Teilreaktionen in der Temperaturabhängigkeit nicht wesentlich unterscheiden.

Da diese Konzentrations-Zeit-Kurven weder der ersten noch der zweiten Ordnung in Zinkcarbenoid gehorchen, wurde durch Messung der Anfangssteigungen unter Variation der Bis(iodmethyl)-zink-Konzentration die Reaktionsordnung bezüglich Bis(iodmethyl)zink und Cyclohexen bestimmt.

b) Reaktionsordnung des Zinkcarbenoids

α) Aus Anfangssteigungen

Diese Methode ⁹⁰ ist keine Präzisionsmethode und im Anlegen der Tangente nicht ohne Willkür. Wichtig ist es, über ausreichend Meßpunkte im ersten Abschnitt der Umsatzkurve zu verfügen. Zur Konstruktion der Tangente wird ein Spiegel-lineal so an der Umsatzkurve orientiert, daß das Spiegelbild die Kurven ohne Diskontinuität fortsetzt. Die Normale der Spiegelebene ist die Tangente der Kurve an dem entsprechenden Punkt ⁹¹. Abb. 8 gibt die ersten 10 % der Norcaran-Bildung wieder; die Präzision der Konzentrationsbestimmung ist offensichtlich ausreichend. Bei konstanter Cyclohexen-Konzentration wird in drei Versuchen die Bis(iodmethyl)zink-Konzentration um den Faktor 5 variiert. Nunmehr werden die Zeitmaßstäbe so lange verschoben, bis die Umsatzkurven aufeinanderfallen und die gleiche Anfangssteigung ergeben (Abb. 8).

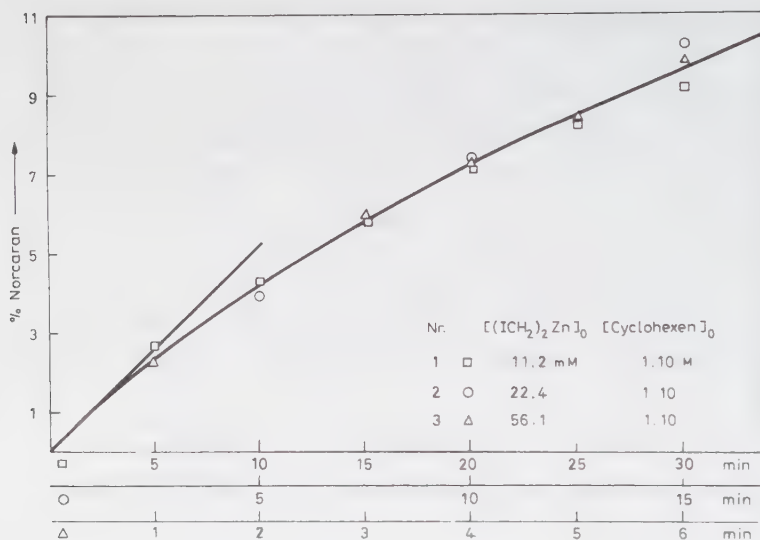


Abb. 8. Variation der Bis(iodomethyl)zink-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration (1.10 M) in Diethylether bei 30°C

Eine Übereinstimmung der RG-Konstanten wird nur erhalten, wenn Bis(iodomethyl)zink mit zweiter Reaktionsordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht (Tab. 19). Bei den Dimensionen der RG-Konstante in Tab. 19 wurde vorweggenommen, daß Cyclohexen mit erster Ordnung auftritt.

$$d[\text{Norcaran}]_0 / dt = k_3 [(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0^2 \cdot [\text{Cyclohexen}]_0 \quad (6)$$

Tab. 19. Reaktion von Bis(iodmethyl)zink mit Cyclohexen in Diethylether bei 30°C; Auswertung für erste und zweite Reaktionsordnung bezüglich Bis(iodmethyl)-zink

Vers.- Nr.	[(ICH ₂) ₂ Zn] ₀ mol/l	[Cyclohexen] ₀ mol/l	Erste	Zweite
			Reaktionsordnung 10 ⁵ ·k ₂ 1/mol s	Reaktionsordnung 10 ³ ·k ₃ l ² /mol ² s
1	0.0112	1.103	7.8	7.0
2	0.0224	1.102	16	7.0
3	0.0561	1.101	39	7.0

Das überraschende Resultat ergibt sich schon aus der Betrachtung der Abb. 8. Auf der Ordinate ist % Norcaran aufgetragen, d.i. für Versuch 3 eine 5mal und für Versuch 2 eine 2mal größere Menge als für Nr. 1, den Zinkcarbenoid-Konzentrationen entsprechend. Würde das Zinkcarbenoid mit der ersten Ordnung eingehen, sollten die gegen % Norcaran definierten Umsatzkurven bei gleichem Zeitmaßstab aufeinanderfallen. In Wirklichkeit verhalten sich die Zeitmaßstäbe der Versuche Nr. 1 - 3

wie 5 : 2 : 1. Bei gleichem Zeitmaßstab beobachtet man eine Diskongruenz der Zeit-Umsatz-Kurven vor allem, wenn man - wie in Abb. 9 - gegen mmol Norcaran aufträgt.

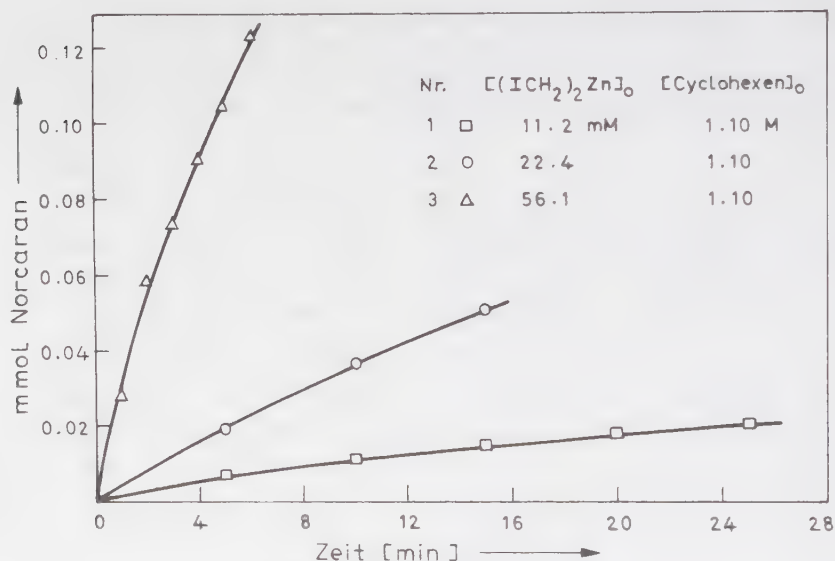


Abb. 9. Zeit-Umsatz-Kurven von Bis(iodmethyl)zink (Variation der Konzentration im Verhältnis 5 : 2 : 1 mit 1.10 M Cyclohexen in Diethylether bei 30°C

β) Aus ganzen Umsatzkurven

Die gleiche Überlegung läßt sich auf die ganze Umsatzkurve ausdehnen. Bei zwei Versuchen mit gleicher molarer Konzentration des überschüssigen Cyclohexens sollte die Auftragung von % Norcaran gegen die Zeit identische Umsatzkurven

ergeben, wenn Bis(iodmethyl)zink, in der Konzentration 1 : 2 variiert, mit erster Reaktionsordnung aufträte; gleiche %-Ausbeute an Norcaran bedeutet, daß sich die absoluten Mengen wie 1 : 2 verhalten. Die Abb. 10 lehrt nun, daß man die Zeitmaßstäbe im Verhältnis 2 : 1 verschieben muß, um übereinstimmende Funktionen bis zu 80-proz. Umsatz zu erhalten. Man schließt daraus, daß die Konzentrationen beider Zinkcarbenoide - in der ersten und der zweiten Hälfte - quadratisch in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen.

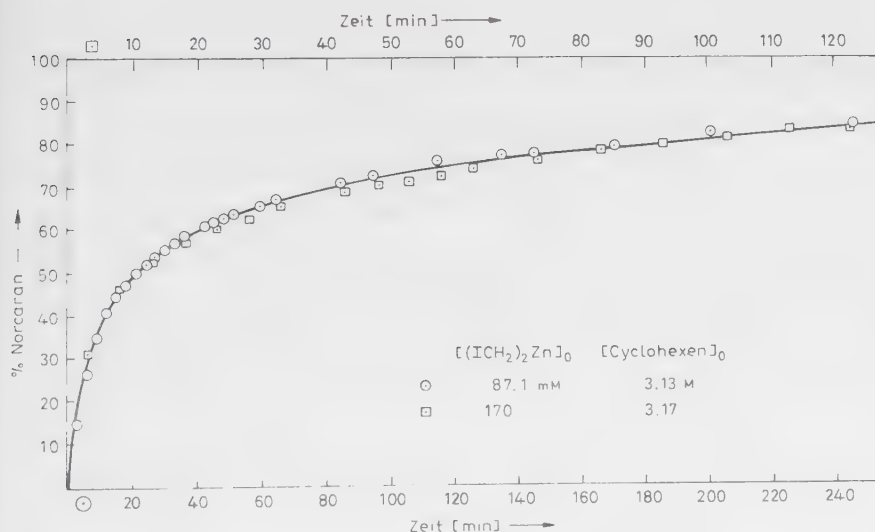


Abb. 10. Variation der Bis(iodmethyl)zink-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration in Diethylether bei 30°C

Die Verschiebung der Zeitachsen für identische Umsatzkurven läßt sich leicht formalkinetisch herleiten. Da die Cyclohexen-Konzentration in großem Überschuß vorliegt und während der Reaktion nahezu konstant bleibt, erhält man aus Gl. (6) mit der neuen RG-Konstante $k_{\psi} = k[\text{Cyclohexen}]$ die Gl. (7); diese gilt für kleine Umsätze, solange Bis(iodmethyl)-zink die einzige Zinkspecies in der Lösung ist.

$$d[\text{Norcaran}]_t / dt = d[N]_t / dt = k_{\psi} \cdot [\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]^2 \quad (7)$$

Integration und Auflösung nach $[N]_t$ führt zu Gl. (8).

$$[N]_t = \frac{0.5[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0^2 \cdot k_{\psi} \cdot t}{1 + [\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0 \cdot k_{\psi} \cdot t} \quad (8)$$

Für vollständigen Ablauf der Methylenierung gilt:

$[N]_{\infty} = [\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0$. Daraus ergibt sich für den Umsatz zur Zeit t die Gl. (9).

$$\frac{[N]_t}{[N]_{\infty}} = \frac{0.5[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0 \cdot k_{\psi} \cdot t}{1 + [\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0 \cdot k_{\psi} \cdot t} = \frac{0.5 \alpha t}{1 + \alpha t} \quad (9)$$

Variiert man in zwei Versuchen die Anfangskonzentration an Bis(iodmethyl)zink bei konstanter Cyclohexen-Konzentration, so ist das Verhältnis der Reaktionszeiten, in denen man gleichen prozentualen Umsatz an Norcaran erhält, umge-

kehrt proportional dem Verhältnis der Startkonzentrationen an Bis(iodmethyl)zink. Für gleichen Umsatz gilt Gl. (10).

$$\frac{0.5 \alpha_1 t_1}{1 + \alpha_1} = \frac{0.5 \alpha_2 t_2}{1 + \alpha_2 + t_2}$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_{0-2}}{[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_{0-1}} \quad (10)$$

c) Reaktionsordnung des Cyclohexens

In drei Versuchen wird die Anfangskonzentration des Bis(iodmethyl)zinks konstant gehalten und die des Cyclohexens von 10 bis 50 Äquivalenten variiert. Das Cyclohexen ändert seine Konzentration praktisch nicht, geht aber in die Konstante pseudoerster Ordnung ein. Die Messung der Anfangssteigung (Abb. 11) bei Variation der Cyclohexen-Konzentration - wie üblich werden die Zeitmaßstäbe bis zum Aufeinanderfallen der Umsatzkurven verschoben - ergibt die $k_{2\psi}$ -Werte, die proportional der Cyclohexen-Konzentration sind. Division durch die letztere führt zu konstanten k_3 -Werten (Tab. 20), so keinen Zweifel lassend, daß Cyclohexen mit erster Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung (6) eingeht.

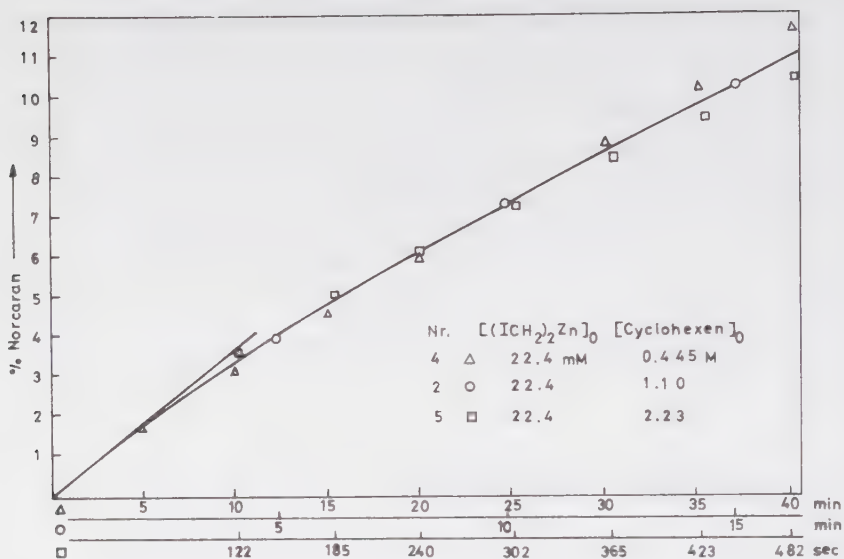


Abb. 11. Variation der Cyclohexen-Konzentration bei konstanter Bis(iodmethyl)zink-Konzentration (22.4 mM) in Diethylether bei 30°C

Tab. 20. Kinetik der Methylenierung des Cyclohexens mit Bis-(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C; Variation der Cyclohexen-Konzentration

Vers.- Nr.	$[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0$	$[\text{Cyclohexen}]_0$	Erste	Zweite
			Reaktionsordnung	
			$10^5 \cdot k_2 \psi$	$10^3 \cdot k_3$
	mol/l	mol/l	l/mol s	l ² /mol ² s
4	0.0224	0.445	6.5	6.5
2	0.0224	1.102	16	6.5
5	0.0224	2.232	32	6.5

3. Bis(iodmethyl)zink und 1-Ethoxyisobuten bzw. 1-Hepten

NISHIMURA, FURUKAWA, KAWABATA und KITAYAMA⁹² konstatierten bereits die hohe relative Reaktivität von Enolethern (Vinyl-tert.butylether ist 17mal rascher als Cyclohexen) gegenüber Iodmethyl-ethylzink.

a) Präparatives

Bis(iodmethyl)zink vereinigt sich mit überschüssigem 1-Ethoxyisobuten in Ether bei 30°C zu 94 % 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan, dessen ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 12) die Ringprotonen als ABX-System ausweist.

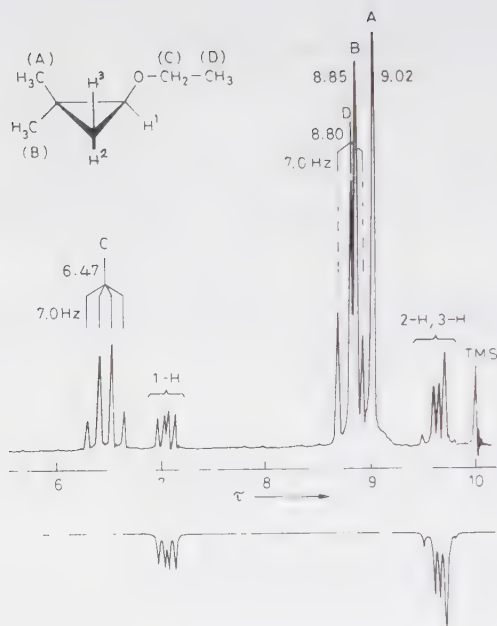


Abb. 12. ¹H-NMR-Spektrum von 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Im AB-Teil des 60 MHz-Spektrums findet man statt der üblichen acht (2 AB-Systeme) nur sieben Linien, da zwei Linien unter Peakverbreiterung zusammenfallen. Die AB-Teilspektren eines ABX-Systems lassen sich durch effektive Larmorfrequenzen charakterisieren.

$$\nu_A^* = \nu_A \pm 1/2 J_{AX}$$

$$\nu_B^* = \nu_B \pm 1/2 J_{BX}$$

Die dem NMR-Spektrum entnommenen ν_A^* und ν_B^* wurden in das Computerprogramm LAME 8⁹³ eingegeben, das nach Iteration die in Abb. 13 angegebenen Werte lieferte.

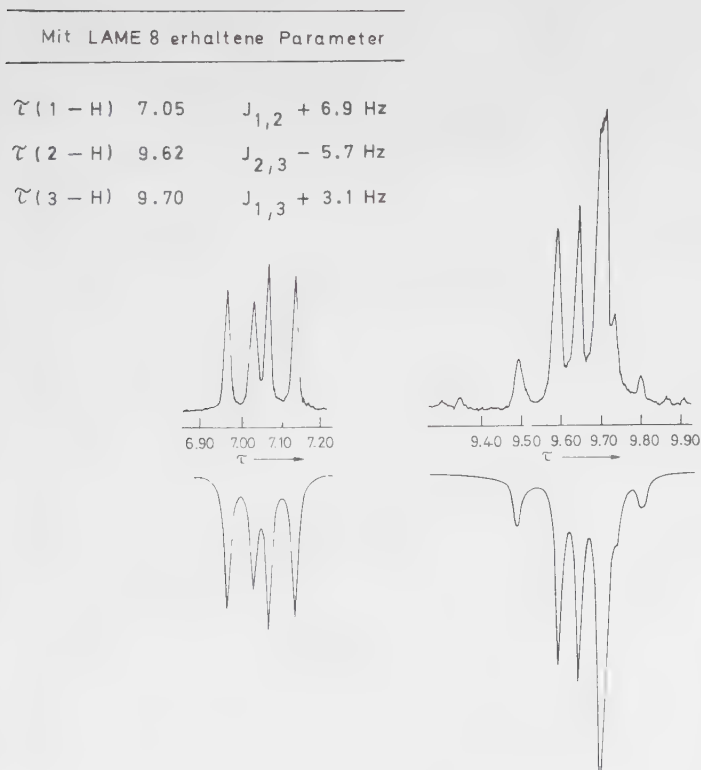


Abb. 13. ABX-Spektrum der Ringprotonen von 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan (60 MHz, CDCl_3 , sweep width 100 Hz), darunter das mit LAME 8 simulierte Spektrum

Aufgrund des Diederwinkels $\bar{\Phi} = 0^\circ$ für cis-ständige Protonen im Cyclopropanring gegenüber 130° für trans-ständige Protonen, ist die cis-vicinale Kopplungskonstante in Dreiringen stets größer als die trans-vicinale. Die Zuordnung ist daher eindeutig. Auch die geminale Kopplungskonstante von $J_{2,3} = -5.7$ Hz steht im Einklang mit Literaturwerten ⁹⁴.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 14) des Pentylcyclopropan, das in 95-proz. Ausbeute aus Bis(iodmethyl)zink und 1-Hepten erhalten wird, verrät im Hochfeldteil die charakteristische Abschirmung der Cyclopropan-Protonen.

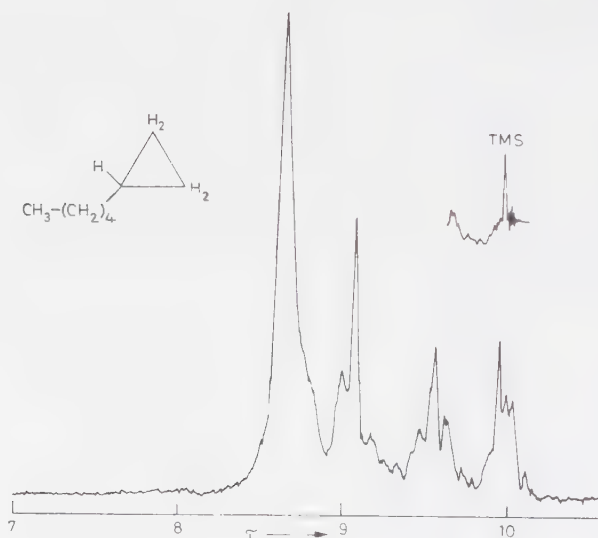


Abb. 14. ^1H -NMR-Spektrum von Pentylcyclopropan in CDCl_3 bei 60 MHz ohne und mit TMS als internem Standard

Auch im ^{13}C -Kernresonanzspektrum (Abb. 15) ordne ich die 2 Hochfeldsignale ($\delta_{\text{TMS}} = 4.5$ und 11.1) den Cyclopropanprotonen zu. Alkyl-substituierte Cyclopropane erfahren gegenüber dem Grundkörper ($\delta = 3.80$) eine Tieffeldverschiebung wie ein Vergleich von Methylcyclopentan (1-C , 2-C , 5-C : $\delta = 34.6$) mit Cyclopentan ($\delta = 25.3$) lehrt. Die Werte von 8-C ($\delta = 14.2$), 7-C ($\delta = 23.0$) und 6-C ($\delta = 35.1$) entsprechen den chemischen Verschiebungen in Pentan ($\delta(1\text{-C})$ 13.6, $\delta(2\text{-C})$ 22.4 und $\delta(3\text{-C})$ 34.4). Da in n-Alkanen das in der Mitte der Kohlenstoffkette stehende C-Atom stets die größte Tieffeldverschiebung aufweist, wird 5-C dem Signal mit $\delta = 32.0$ zugeordnet, so daß für 4-C das Signal bei 29.6 verbleibt.

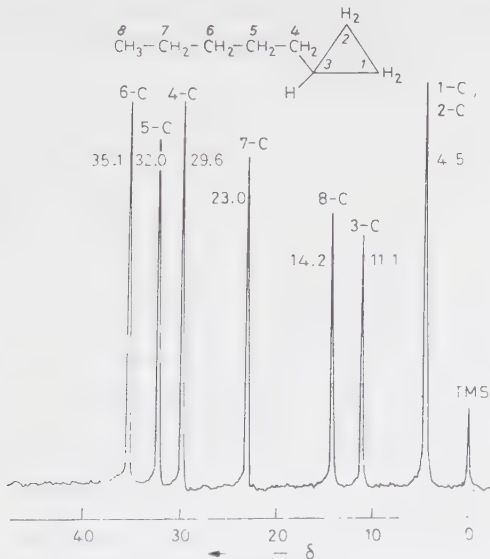


Abb. 15. ^{13}C -NMR-Spektrum des Pentylcyclopropanes in CDCl_3 mit ^1H -Breitbandentkopplung mit TMS als internem Standard

b) Umsatzkurven und Anfangsgeschwindigkeiten

Die beiden Methylenierungen werden bei 30°C kinetisch bis zu 91- bzw. 94-proz. Umsatz verfolgt. Ihre Umsatzkurven zeigen denselben Habitus wie die von Bis(iodmethyl)zink + Cyclohexen. Wiederum fällt nach 50-proz. Umsatz die Bildungsgeschwindigkeit der Cyclopropane stark ab (Abb. 16 und 17). Aus den Tangentensteigungen am Nullpunkt werden die RG-Konstanten ermittelt (Tab. 21).

Tab. 21. Reaktionen von Bis(iodmethyl)zink mit 1-Ethoxyisobuten bzw. 1-Hepten in Diethylether bei 30°C

$[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]_0$ mmol/l	$[1\text{-Ethoxyisobuten}]_0$ mol/l	$[1\text{-Hepten}]_0$ mol/l	$100 \cdot k_3$ $\text{l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
49.5	1.02		16
89.5		3.37	0.37

Wir haben S. 30 die Homologisierungskonstanten aller Species $\text{R-Zn-CH}_2\text{-I}$, in denen R ein organischer Rest ist, näherungsweise gleichgesetzt. Ist dies bei der Methylenierung der olefinischen Doppelbindung auch statthaft? Überraschenderweise erfährt die Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks durch Zusatz von 1 Moläquiv. Diethylzink eine Beschleunigung und eine Änderung im Habitus (Abb. 16). Vorausgeschickt sei, daß die

Methylenierung des 1-Ethoxyisobutens sehr rasch verläuft; bei der gleichzeitigen Zugabe von 1-Ethoxyisobuten und Diethylzink zu Bis(iodmethyl)zink wird keine Homologisierung beobachtet. Der völlig geänderte Kurvenhabitus ist mit der Beteiligung nur einer reaktiven Species, vermutlich Ethyl-iodmethylzink, vereinbar, gebildet nach der Gleichung:

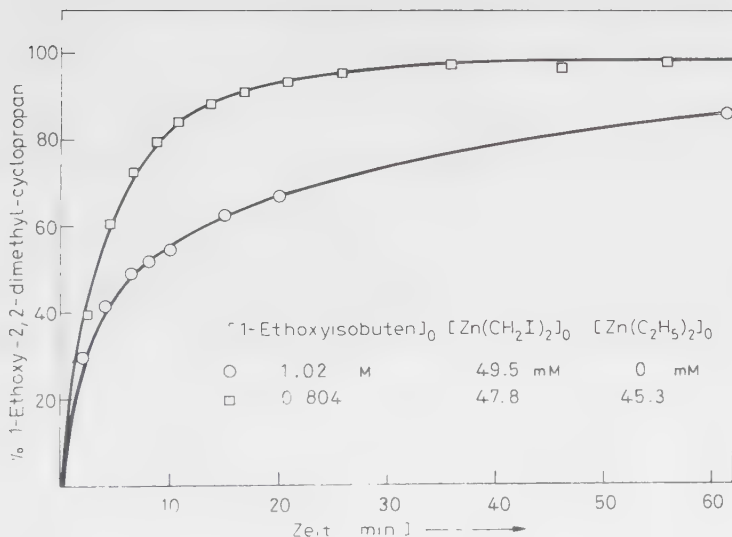
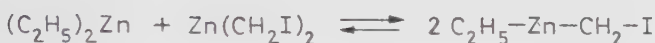


Abb. 16. Konzentrations-Zeit-Funktionen von Bis(iodmethyl)-zink und 1-Ethoxyisobuten mit (□) bzw. ohne (○) Diethylzink in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse)

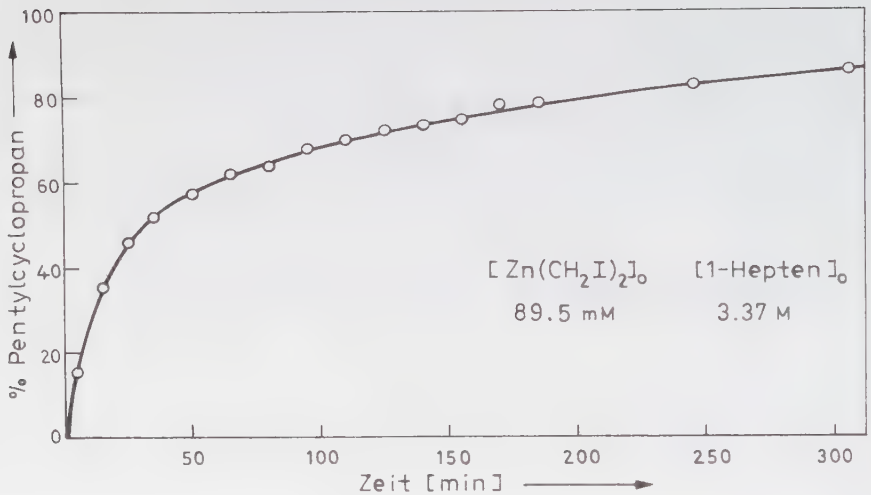


Abb. 17. Konzentrations-Zeit-Funktion von Bis(iodmethyl)zink und 1-Hepten in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse)

Berechnet man die Umsatzkurve für Ethyl-iodmethyl-zink, dann folgt die Umsatzkurve bis zu 84-proz. Umsatz der zweiten Ordnung im Carbenoid (Abb. 18). Bei der Diskussion (S.123) komme ich darauf zurück.

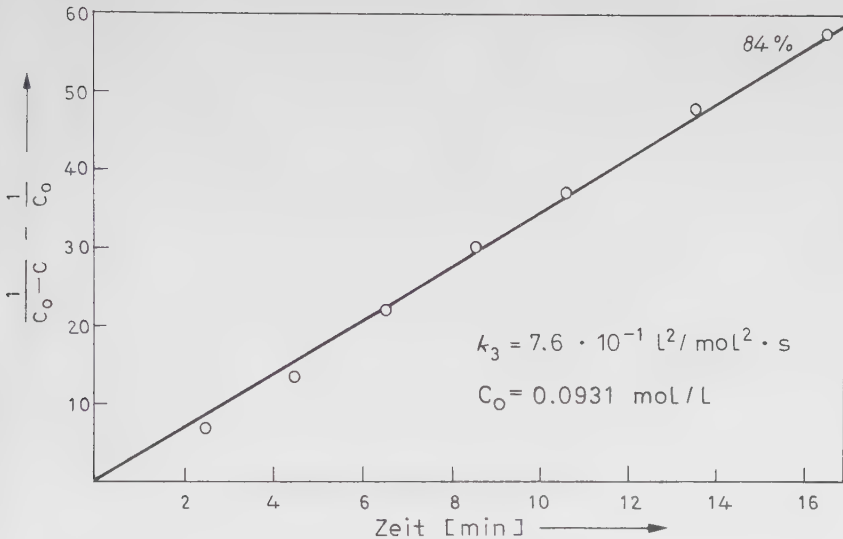


Abb. 18. Auftragung der Umsatzkurve (□) der Abb. 16 als Reaktion pseudozweiter Ordnung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Zn-CH}_2\text{-I}$

c) Relative Reaktivitäten aus der Superposition ganzer Umsatzkurven

Zerschneidet man, wie auf S.59 diskutiert, die Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks in zwei Hälften, sollte der erste, schnellere Teil die Reaktion des Bis(iodmethyl)zinks mit Olefin widerspiegeln:



Bringt man die Umsatzkurven der Reaktionen von Bis(iodmethyl)-zink mit 1-Ethoxyisobuten (k_1, t_1, α_1), Cyclohexen (k_2, t_2, α_2) und 1-Hepten (k_3, t_3, α_3) durch Verschieben der Zeitmaßstäbe zur Deckung (Abb. 19), wobei % Cyclopropan mit dem Verbrauch von 100 % Bis(iodmethyl)zink gleichgesetzt werden, so erhält man gemäß Gl. (10) (S. 81) für gleichen Umsatz

$$t_2/t_1 = \alpha_1/\alpha_2 \quad \text{und} \quad t_2/t_3 = \alpha_3/\alpha_2$$

wobei in Gl. (9) definiert wird:

$$\alpha_n = k_n [\text{Zn-carbenoid}]_n [\text{Olefin}]_n .$$

Einsetzen der Konzentrationen und der Verhältnisse der Zeitmaßstäbe ($t_2/t_1 = 17.73$ und $t_2/t_3 = 3.45$) aus Abb. 19 in Gl. (10) führt zu

$$\begin{aligned} t_2/t_1 = 17.73 \quad t_1/t_1 &= k_1 \cdot 0.0495 \cdot 1.02 / k_2 \cdot 0.0587 \cdot 1.03 \quad \text{und} \\ t_2/t_3 = 3.45 \quad t_3/t_3 &= k_3 \cdot 0.0895 \cdot 3.37 / k_2 \cdot 0.0587 \cdot 1.03 . \end{aligned}$$

Daraus errechnet man $k_1/k_2 = 21.2$ und $k_3/k_2 = 0.69$.

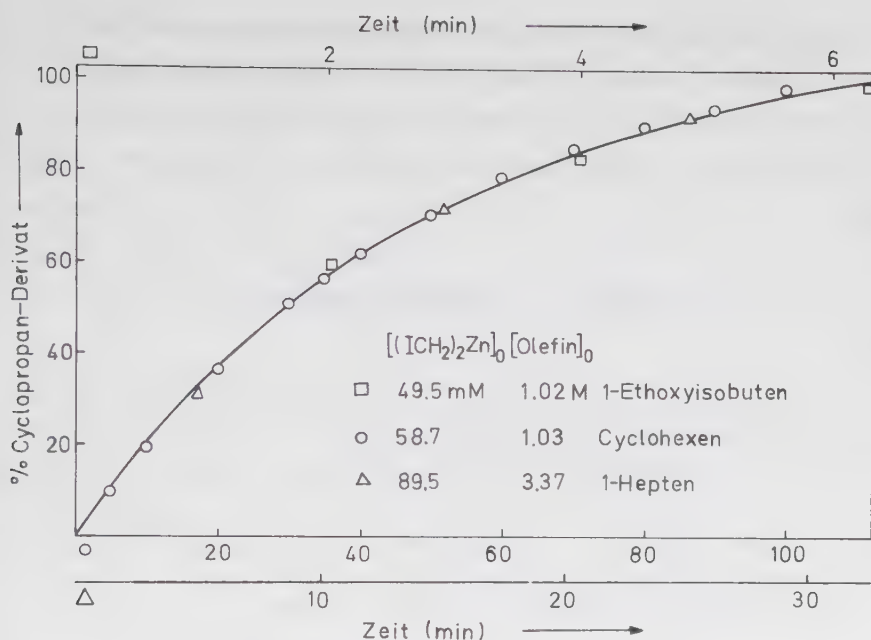
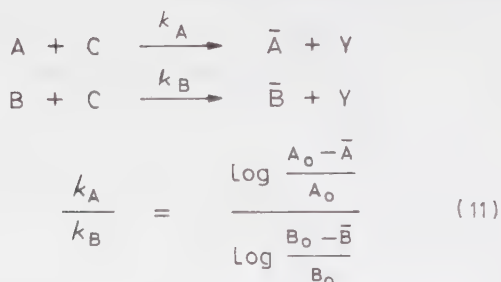


Abb. 19. Methylenierung von drei Olefinen mit Bis(iodomethyl)-zink in Diethylether bei 30°C. Der Ordinatenmaßstab bezieht sich auf die erste Hälfte der Reaktion, für die ganz überwiegend Bis(iodomethyl)zink verantwortlich ist.

Die Übereinstimmung im Habitus der drei Umsatzkurven in Abb. 19 ist ausgezeichnet. Versucht man analog die vollen Umsatzkurven bis zu 100 % Carbenoid-Verbrauch (Abb. 10, 16 und 17) zur Deckung zu bringen, so gelingt dies - je nach Wahl der Zeitmaßstäbe - nur für den ersten oder zweiten Teil

der Umsatzkurve. Dies ist ein wichtiger Hinweis, daß Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid, die für den ersten bzw. zweiten Teil der Umsatzkurve verantwortlich sind, eine unterschiedliche Spezifität gegenüber den drei Olefinen entfalten.

d) Relative Reaktivitäten aus Konkurrenzversuchen



Läßt man zwei Olefine (A,B) um das im Unterschuß erzeugte Carbenoid konkurrieren, so kann man durch quantitative Analyse der Methylenierungsprodukte ($\bar{A}, \bar{B}$) die relative Geschwindigkeitskonstante (k_A/k_B) bei bekannten Startkonzentrationen (A_0, B_0) berechnen. Gl. (11) erhält man durch Division der integrierten Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung von A und B. Bei Variation des Verhältnisses A_0/B_0 muß die Konkurrenzkonstante (k_A/k_B) ihren Wert behalten.

Nach dieser Methode wurden die relativen Reaktivitäten von 1-Ethoxyisobuten, Cyclohexen und 1-Hepten gegenüber Bis(iodmethyl)zink bei geringen Umsätzen ermittelt. Die Olefine

wurden im Überschuß eingesetzt in einem Verhältnis, welches die Ausbeuten an den Cyclopropanen in die gleiche Größenordnung rückte. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden Proben hydrolysiert; die gebildeten Cyclopropane ermittelte man quantitativ durch KGC-Analyse. Ich begnügte mich mit max. 4 % Umsatz des Bis(iodmethyl)zinks; so konnte man sicher sein, daß nur dieses reagierte.

Wie Tab. 22 zeigt, stimmen die aus Anfangssteigungen bzw. durch die Superposition ganzer Umsatzkurven und die nach dem Konkurrenzverfahren ermittelten relativen Reaktivitäten leidlich überein.

Tab. 22. Relative Reaktivitäten einiger Olefine gegenüber Bis(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C

	Konkurrenz- verfahren k_{rel}	Anfangs- steigungen k_{rel}	Superposition gan- zer Umsatzkurven k_{rel}
1-Ethoxyisobuten	25.0, 25.1, 24.2, 23.5	23.7	21.2
Cyclohexen	≈ 1.00	≈ 1.00	≈ 1.00
1-Hepten	0.53, 0.54, 0.55	0.55	0.69

4. Iodmethylzinkiodid und Cyclohexen

a) Umsatzkurve und Vergleich mit Bis(iodmethyl)zink

Iodmethylzinkiodid, frei von Zinkiodid, wurde nach der SAWADA-Variante ⁴⁹ aus Diiodmethan mit 1 Äquivalent Ethylzinkiodid in Ether dargestellt. Die Reaktion dieses Zinkcarbenoids mit 15 bzw. 30 Äquivalenten Cyclohexen wird bei 30°C bis zu 90 % Umsatz kinetisch verfolgt. Als Sonde für vollständigen Halogen-Metall-Austausch dient die Konzentration an Ethyliodid, die während der Methylenierung konstant bleibt. Auch Iodmethylzinkiodid reagiert nicht mit Ethyliodid, wie schon früher gezeigt. Abb. 20 zeigt die ohne Knick verlaufende Umsatzkurve von Iodmethylzinkiodid mit Cyclohexen. Zerschneidet man, wie auf S. 59 diskutiert, die entsprechende Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks in zwei Hälften bis und nach 50 % Norcaran, sollte der zweite, langsamere Teil die Reaktion des Iodmethylzinkiodids mit Cyclohexen widerspiegeln. Die Übereinstimmung mit der Konzentrations-Zeit-Kurve, bei der man von Anfang an mit Iodmethylzinkiodid arbeitet, wird in Abb. 20 bestätigt. Den unterschiedlichen Anfangskonzentrationen entsprechend muß man wieder die Zeitmaßstäbe in Abb. 20 verschieben, um deckungsgleiche Umsatzkurven zu erhalten.

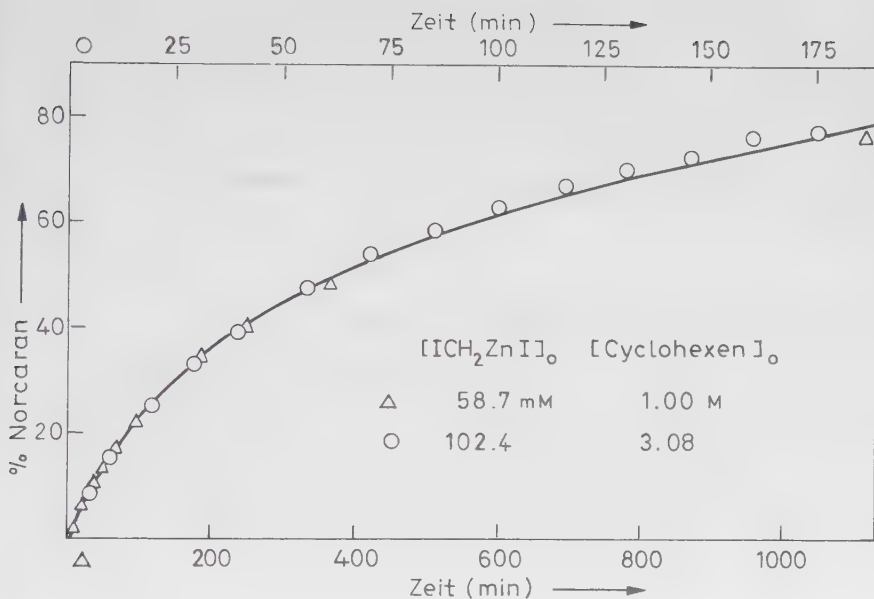


Abb. 20. Konzentrations-Zeit-Funktionen von Iodomethylzinkiodid verschiedener Provenienz für die Reaktion mit Cyclohexen in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse); O aus Ethylzinkiodid + Diiodmethan, Δ aus Bis(iodomethyl)zink in der zweiten Umsatzhälfte

Die Umsatzkurve ergibt keine befriedigenden Geraden, wenn man Konzentrationen und Zeiten in die integrierten Geschwindigkeitsgleichungen der ersten oder zweiten Ordnung bezüglich des Iodomethylzinkiodids einsetzt; die Überschußkonzentration des Cyclohexens wird dabei in den k_{ψ} -Wert einbe-

zogen. Offensichtlich kommt es auch hier im zeitlichen Ablauf der Reaktion zu einer Änderung des Mechanismus, d.h. einem Wechsel im Übergangszustand des Methylenierungsschrittes. Ich nahm daher auch hier meine Zuflucht zur Methode der Anfangssteigung, um über die Reaktionsordnung des Zinkcarbenoids Klarheit zu erhalten.

b) Reaktionsordnung aus Anfangssteigungen

Bei konstanter Cyclohexen-Konzentration wurde die Ausgangskonzentration von Iodmethylzinkiodid um den Faktor 5 variiert. Wie Abb. 21 und Tab. 23 zeigen, geht Iodmethylzinkiodid mit der zweiten Reaktionsordnung in die Geschwindigkeitsgleichung der Methylenierung ein. Die Methode ist die gleiche, die auf S. 75 für Bis(iodmethyl)zink beschrieben wurde.

$$d [\text{Norcaran}]_0 / dt = k_3 \cdot [\text{I}-\text{CH}_2-\text{Zn}-\text{I}]_0^2 \cdot [\text{Cyclohexen}]_0 \quad (12)$$

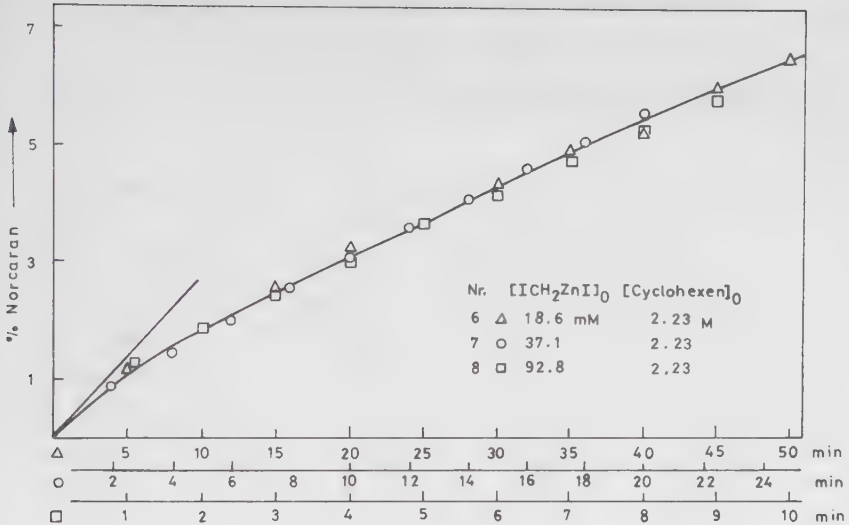


Abb. 21. Variation der Iodmethylzinkiodid-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration (2.23 M) in Diethylether bei 30°C (KGC-Analyse)

Der Vergleich mit Tab. 19 lehrt, daß die Methylenierung mit Bis(iodmethyl)zink 7mal rascher erfolgt als die mit Iodmethylzinkiodid, beide aus den Anfangssteigungen ermittelt. Die Zerlegung der Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks in zwei Abschnitte, dem Wirken der beiden Zinkcarbenoide entsprechend, ist somit nur eine Näherung. Die beiden Methylenierungs-Mechanismen überlagern sich im Mittelteil der Umsatzkurve.

Tab. 23. Methylenierung des Cyclohexens mit Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C; Variation der Zinkcarbenoid-Konzentration

Vers.- Nr.	$[\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}]_0$ [Cyclohexen] ₀		Erste Reaktionsordnung	Zweite
	M	M	$10^5 \cdot k_2$ l/mol s	$10^4 \cdot k_3$ l ² /mol ² s
6	0.01857	2.23	1.9	10.5
7	0.03714	2.23	3.9	10.5
8	0.09284	2.23	9.7	10.5

c) Reaktionsordnung und integrierte Geschwindigkeitsgleichung

Ähnlich wie beim Bis(iodmethyl)zink (Abb. 10) kann man auch die bis zu 84 % bzw. 89 % gemessenen Umsatzkurven von Iodmethylzinkiodid + Cyclohexen bei konstanter Cyclohexen-Konzentration durch Veränderung der Zeitachse zur Deckung bringen (Abb. 22). Die Anfangssteigung liefert erwartungsgemäß die gleiche RG-Konstante ($k_3 = 9.0 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$) wie in Abb. 21 (Tab. 23), dort wohl mit größerer Sicherheit. Der halbierten Iodmethyl-zinkiodid-Konzentration des zweiten Versuchs entspricht ein verdoppelter Zeitmaßstab. Die Umsatzkurve der dritten Ordnung, aus dem k_3 -Wert der Anfangssteigung ermittelt, bleibt unter der experimentellen, wie der gestrichelte Kurvenzug in Abb. 22 verrät.

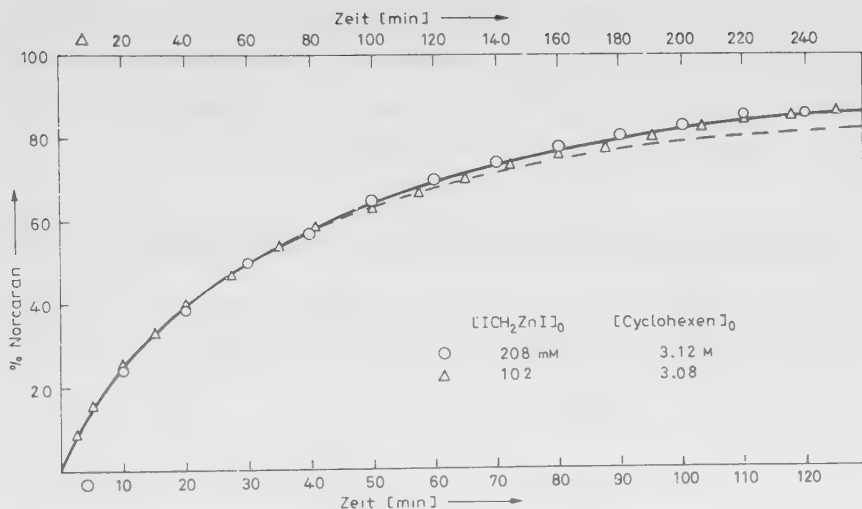


Abb. 22. Variation der Iodomethylzinkiodid-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse)

Die Anfangskonzentrationen an Iodomethylzinkiodid verhalten sich bei den beiden Versuchen der Abb. 21 wie 2 : 1 und die Zeitmaßstäbe wie 1 : 2. Das ist genau das Verhalten, das für die zweite Reaktionsordnung erwartet würde; und doch ergeben die Daten erhebliche Abweichungen, wenn man sie in die integrierte Geschwindigkeitsgleichung der pseudozweiten Ordnung (Cyclohexen-Konzentration bleibt konstant) einträgt. Angesichts der Deckungsgleichheit der Umsatzkurven in Abb. 22

drängt sich der Gedanke auf, daß die beiden schon oben postulierten Methylenierungs-Mechanismen - beide mit Iodmethylzink als Donor - der zweiten Ordnung in bezug auf Zinkverbindung gehorchen. Wir kommen auf diesen Punkt in der Diskussion zurück, wo wir den beiden Molekülen der Zinkverbindung Rollen im Übergangszustand der Methylenierung zuzuweisen haben.

5. Iodmethylzinkiodid und 1-Ethoxyisobuten bzw. 1-Hepten

Iodmethylzinkiodid ergab mit 1-Ethoxyisobuten 99 % 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan und mit 1-Hepten das Pentylcyclopropan in 97-proz. Ausbeute.

a) Vergleich der Umsatzkurve mit der des Bis(iodmethyl)zinks

Wie Abb. 23 und Tab. 24 zeigen, erhält man dieselbe RG-Konstante $k = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$ für die Reaktion von Iodmethylzinkiodid mit 1-Ethoxyisobuten (Vers. Nr. 3) und für den zweiten Teil der Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks mit 1-Ethoxyisobuten (Nr. 2). Die Anfangssteigungen lehren, daß Bis(iodmethyl)zink 12mal rascher als Iodmethylzinkiodid das Methylen auf den Enolether überträgt.

Tab. 24. Kinetik der Methylenierung des 1-Ethoxyisobutens mit Bis(iodmethyl)zink bzw. Iodmethylzinkiodid (aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan bzw. aus Bis(iodmethyl)zink nach 50-proz. Umsatz) in Diethylether bei 30°C

Vers.- Nr.	$[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0$ mM	$[\text{ICH}_2\text{-ZnI}]_0$ mM	$[\text{1-Ethoxyisobuten}]_0$ M	$100 \cdot k_3$ $\text{l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
1	49.5		1.02	16
2		49.5	1.00	1.3
3		183	1.59	1.3

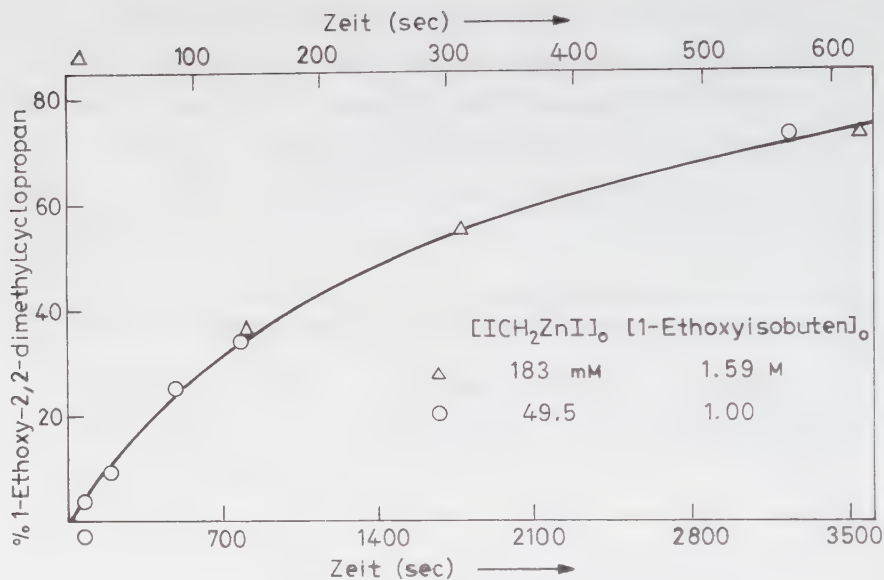


Abb. 23. Konzentrations-Zeit-Funktionen für Iodmethylzinkiodid verschiedener Provenienz mit 1-Ethoxyisobuten in Diethylether bei 30°C (GC-Analyse); Δ aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan, ○ zweite Hälfte der Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks

Keine Übereinstimmung der RG-Konstanten mit dem aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan (Tab. 25, Nr. 3) und dem nach 50 % Umsatz von Bis(iodmethyl)zink gebildeten Iodmethylzinkiodid (Nr. 2) wird für die Methylenierung des 1-Heptens gefunden.

Bringt man die beiden Umsatzkurven (Abb. 24) zur Deckung, so erhält man für die beiden Zeitmaßstäbe ein Verhältnis von $t_{\Delta}/t_0 = 0.82$, während die Gl. (10) entsprechende Gl. (13) unter Berücksichtigung von $k_1 = k_2$ bei Einsetzen der Konzentrationen aus Abb. 24 ein Verhältnis von $t_{\Delta}/t_0 = 2.77$ fordert. Die Diskrepanz kann nur durch weitere Experimente geklärt werden.

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{k_2 \cdot [\text{ICH}_2\text{ZnI}]_{0-2} [\text{Olefin}]_{0-2}}{k_1 \cdot [\text{ICH}_2\text{ZnI}]_{0-1} [\text{Olefin}]_{0-1}} \quad (13)$$

Tab. 25. Reaktionen von Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid mit 1-Hepten in Diethylether bei 30°C

Vers.- Nr.	$[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]$ mol/l	$[\text{ICH}_2\text{-ZnI}]$ mol/l	$[1\text{-Hepten}]$ mol/l	$10^4 \cdot k_3$ $\text{l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
1	0.0895		3.37	35
2		0.0895	3.37	4.7
3		0.322	2.59	1.4

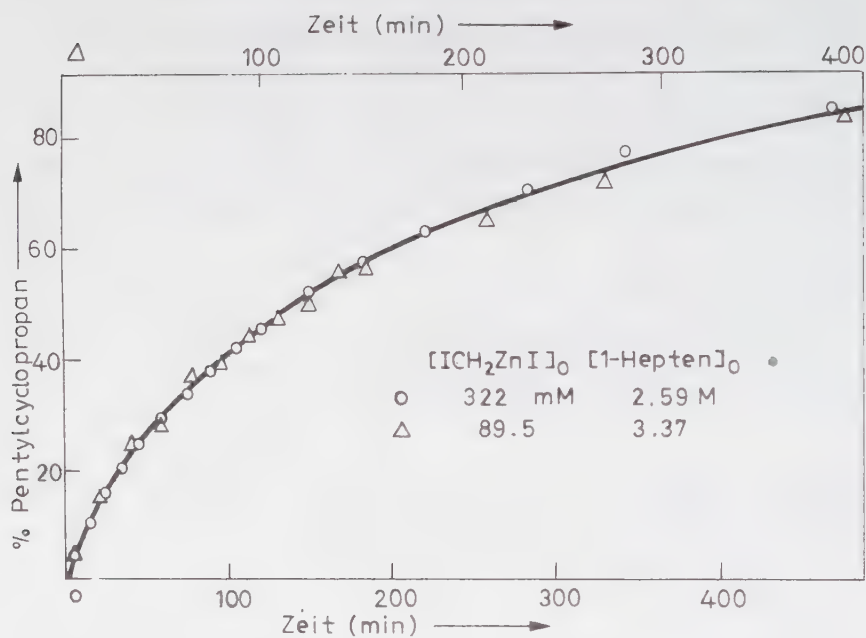


Abb. 24. Konzentrations-Zeit-Funktionen für Iodmethylzinkiodid verschiedener Provenienz mit 1-Hepten in Diethylether bei 30°C (KGC-Analyse); ○ aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan, Δ zweite Hälfte der Umsatzkurve des Bis(iodmethyl)zinks

b) Relative Reaktivitäten aus der Superposition ganzer Umsatzkurven

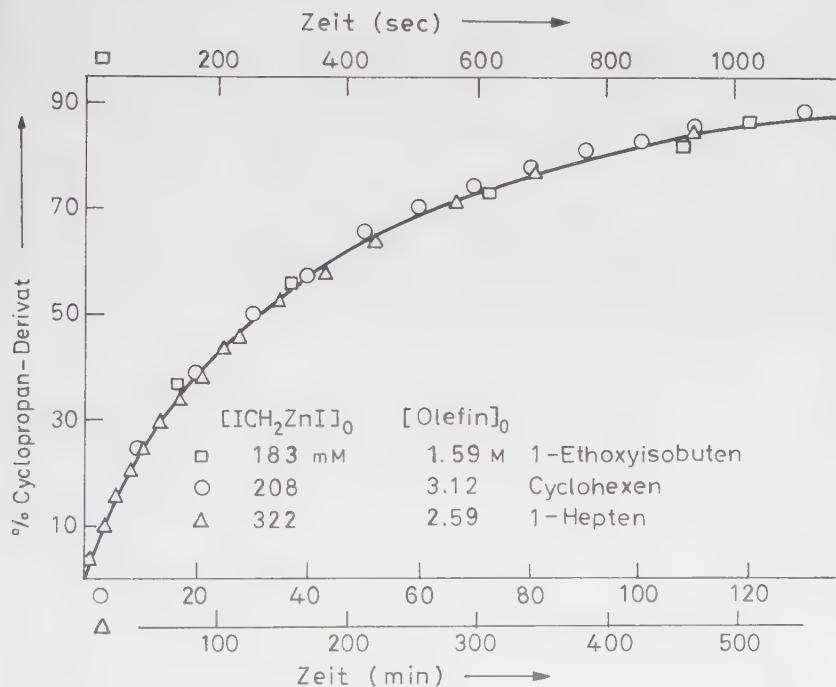


Abb. 25. Methylenierung von drei Olefinen mit Iodmethylzink-iodid in Diethylether bei 30°C

Bringt man die Umsatzkurven der Reaktionen von Iodmethylzink-iodid mit 1-Ethoxyisobuten (k_1, t_1, α_1), Cyclohexen (k_2, t_2, α_2)

und 1-Hepten (k_3, t_3, α_3) durch Verschieben der Zeitmaßstäbe zur Deckung (Abb. 25), so erhält man gemäß Gl. (13) (S. 105) für gleichen Umsatz

$$t_2/t_1 = \alpha_1/\alpha_2 \quad \text{und} \quad t_2/t_3 = \alpha_3/\alpha_2$$

wobei in Gl. (13) definiert wird:

$$\alpha_n = k_n \cdot [\text{Zn-carbenoid}]_n \cdot [\text{Olefin}]_n \quad .$$

Einsetzen der Konzentrationen und der Verhältnisse der Zeitmaßstäbe ($t_2/t_1 = 7.03$ und $t_2/t_3 = 0.23$) aus Abb. 25 in Gl. (13) führt zu

$$\begin{aligned} t_2/t_1 = 7.03 \quad t_1/t_1 &= k_1 \cdot 0.183 \cdot 1.59 / k_2 \cdot 0.208 \cdot 3.12 \quad \text{und} \\ t_2/t_3 = 0.23 \quad t_3/t_3 &= k_3 \cdot 0.322 \cdot 2.59 / k_2 \cdot 0.208 \cdot 3.12 \quad . \end{aligned}$$

Daraus errechnet man

$$k_1/k_2 = 15.7 \quad \text{und} \quad k_3/k_2 = 0.18 \quad (\text{Tab. 26}).$$

c) Konkurrenz-Methylenierungen

Bei gleicher Reaktionstemperatur (30°C) wurden mit den Systemen 1-Ethoxyisobuten/Cyclohexen und 1-Hepten/Cyclohexen die relativen Reaktivitäten gegenüber Iodmethylzinkiodid bestimmt. Die Arbeitsweise wurde S. 94 beschrieben. Die Konkurrenzkonstante 1-Hepten/Cyclohexen hängt nur wenig von der Umsatz-

höhe ab, wie die vier Versuche der Tab. 26 lehren (in Klammern jeweils % Umsatz des Zinkcarbenoids). Der oben schon erwähnte Wechsel im Übergangszustand im Verlauf der Reaktion wirkt sich also nicht nennenswert auf die Konkurrenzkonstante aus.

Tab. 26. Relative Reaktivitäten ungesättigter Verbindungen bei der Methylenierung mit Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C

	Konkurrenz- verfahren k_{rel}	Anfangs- steigungen k_{rel}	Superposition gan- zer Umsatzkurven k_{rel}
1-Ethoxyisobuten	13.5	14.4	15.7
Cyclohexen	$\equiv 1.00$	$\equiv 1.00$	$\equiv 1.00$
1-Hepten	0.30 (14 %, 35 %), 0.29 (63 %), 0.28 (80 %)	0.57, 0.16	0.18

Bei 1-Hepten ist die Übereinstimmung der auf zwei Wegen ermittelten relativen Reaktivitäten unbefriedigend; weitere Versuche sind vonnöten. Für das Olefinpaar 1-Hepten/Cyclohexen wurde von BLANCHARD und SIMMONS ⁸³ bei 35°C der Wert 0.39 gefunden.

Über Konkurrenzkonstanten von Zinkcarbenoiden, dargestellt

nach verschiedenen Methoden, wird in der Literatur von mehreren Autoren berichtet ^{83, 87, 92}. Allerdings stimmen die Resultate nicht gut überein, wie die Tab. 27 zeigt. Auf die große Diskrepanz der relativen Reaktivität des Tetramethylethylens gegenüber Furukawa- und Simmons-Smith-Reagens sei besonders hingewiesen. Man gewinnt den Eindruck, daß das Furukawa-Reagens gegenüber Tetramethylethylen/Cyclohexen in Pentan eine höhere Selektivität zeigt als in Diethylether. Vergleicht man die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen 22 und 26, dann gibt sich auch hier das reaktivere Bis(iodmethyl)zink als das selektivere Agens zu erkennen, verglichen mit Iodmethylzinkiodid. Die Überlegenheit des Enol-ethers im Vergleich mit Alkenen läßt keinen Zweifel daran, daß das Carbenoid in der Methylenierung als schwach elektrophiles Agens fungiert. Metall-gebundenes Alkyl ist mehr oder weniger stark in Richtung des Carbanions polarisiert; z.B. lassen sich die Anlagerungen an die Carbonylgruppe als Reaktionen des "als ob"-Carbanions auffassen. Dieses Bild findet sich in den Zinkcarbenoiden gewandelt. NISHIMURA, FURUKAWA et al. ⁹² fanden $\rho = -1.6$ für die Methylenierung substituierter Styrole mit $\text{Et-Zn-CH}_2\text{-I}$; die Elektrophilie übersteigt die des freien CCl_2 noch etwas.

Tab. 27. Relative Reaktivitäten einiger Olefine gegenüber Zinkcarbenoiden

	Furukawa-Reagens ⁹² (Ethyl-iodmethylzink) in			Simmons-Smith-Reagens ⁸³ (Iodmethylzinkiodid) in Diethylether
	Pentan	Benzol	Diethylether	
Tetramethyl- ethylen	16.2	12.5	8.82	1.27
2-Methyl-2- buten	9.62	-	-	2.18
1-Hepten	0.27	0.15	0.15	0.39
Cyclohexen	= 1.00	= 1.00	= 1.00	= 1.00

6. Simmons-Smith-Reagens und Cyclohexen

BLANCHARD und SIMMONS ⁸³ führten mit ihrem filtrierten etherischen Reagens bei 0°C kinetische Messungen unter Variation der Cyclohexen-Konzentration durch und fanden die erste Ordnung für jeden Reaktionspartner. Es wurden zwei Versuche mit $[\text{Cyclohexen}]_0 = 0.90$ und 3.33 M beschrieben, für die ich aus dem Versuchsteil $[\text{Zinkcarbenoid}] = 1.36$ und 1.00 M berechne; die angegebene ⁸³ Konzentration 1.5 M berücksichtigt das Cyclohexen-Volumen nicht. Die Konzentrations-Zeit-Funktionen - Zahlenwerte werden für die ersten 6 % bzw. 13 % Umsatz gegeben - ließen sich nach dem Gesetz zweiter Ordnung auswerten und ergaben 6.5 und $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol s}$; dem Versuchsteil entnimmt man die Größenordnung 10^{-4} , während meine eigenen Nach-

rechnungen zu 7.9 bzw. $7.3 \cdot 10^{-6}$ l/mol s führen. Ich glaube nicht, daß diese Versuche eine zuverlässige Basis für die Ermittlung der Reaktionsordnung des Zinkcarbenoids bieten, zumal dessen Konzentration kaum variiert wurde.

a) Umsatzkurve mit homogenem Reagens und Vergleich mit Sawada-Reagens

Die bei 30°C mit dem klaren etherischen Simmons-Smith-Reagens und 13 Äquivalenten Cyclohexen gemessene Konzentrations-Zeit-Funktion zeigt denselben Kurvenhabitus (Abb. 26) wie die Umsatzkurven des Iodmethylzinkiodids mit Cyclohexen. Die aus der Anfangssteigung an die Umsatzkurven gewonnene RG-Konstante ist hier um den Faktor 2 kleiner als in Tab. 23 (Tab. 28).

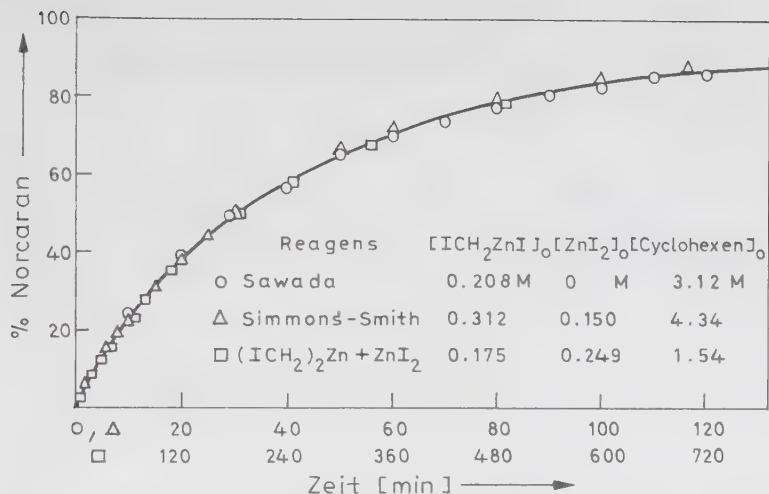
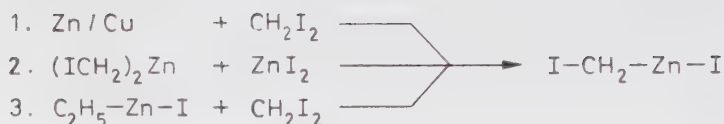


Abb. 26. Umsatzkurven der Methylenierung des Cyclohexens mit Iodmethylzinkiodid verschiedener Provenienz (vgl. Tab. 28) in Diethylether bei 30°C

b) Einfluß des Zinkiodids

Umsatzkurven ohne Knick werden auch erhalten, wenn man Bis-(iodmethyl)zink mit einem Überschuß Zinkiodid umsetzt und nach einiger Zeit damit die Überführung des Cyclohexens in Norcaran kinetisch verfolgt. Die Annahme erscheint berechtigt, daß in allen drei Systemen



das gleiche Zinkcarbenoid, nämlich Iodmethylzinkiodid, auftritt. Außer der nach SAWADA ⁴⁹ (Methode 3) dargestellten Iodmethylzinkiodid-Lösung enthalten die beiden anderen Reagenzien (Methode 1 und 2) noch Zinkiodid. Legt man die zweite Reaktionsordnung für Iodmethylzinkiodid zugrunde, so erhält man die RG-Konstanten der Tab. 28. Danach werden die RG-Konstanten mit steigender Zinkiodid-Konzentration kleiner. Alle drei Umsatzkurven zeigen den gleichen Habitus (Abb. 26) bei entsprechender Anpassung des Zeitmaßstabs. Wie oben schon erwähnt, trägt kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz dem Kurvenverlauf Rechnung.

Tab. 28. Kinetik der Reaktionen des Iodmethylzinkiodids verschiedener Provenienz mit Cyclohexen in Diethylether bei 30°C (KGC-Analyse nach Hydrolyse).

Darstellungsweise	$[\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}]_0$ mol/l	$[\text{ZnI}_2]_0$ mol/l	$[\text{Cyclohexen}]$ mol/l	$10^4 \cdot k_3$ $\text{l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$
1. Zn/Cu + CH ₂ I ₂	0.312	0.150	4.34	5.0
2. Zn(CH ₂ I) ₂ + ZnI ₂	0.175	0.249	1.54	4.2
3. I-CH ₂ -Zn-I	0.208		3.12	10.5

E. Mechanistische Betrachtungen

1. Zur Kenntnis der Schlenk-Gleichgewichte

Zunächst sei die Frage gestellt, ob ein Schlenk-Gleichgewicht zwischen Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante im System Iodmethylzinkiodid + Cyclohexen von der Zinkiodid-Konzentration verantwortlich ist.



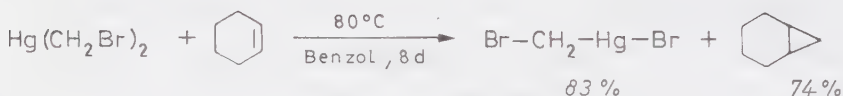
Zinkorganyle bieten die historisch ältesten Beispiele von Schlenk-Gleichgewichten. Die Umsetzung des Zinks mit Alkyl-iodiden liefert Alkylzinkiodide; die Destillation gestattet es, das Dialkylzink als flüchtige Komponente aus dem Gleichgewicht laufend zu entfernen. Obiges Gleichgewicht soll sowohl in Diethylether als auch in Pentan nahezu vollständig auf der Seite von Ethylzinkiodid liegen ⁸⁵.

Die Organyle anderer Metalle geben detailliertere Information über den Reaktivitätsvergleich. ASHBY, LAEMMLE und NEUMANN ⁹⁵ führten kinetische Messungen der Reaktionen von Dimethylmagnesium und Methylmagnesiumbromid mit Benzophenon aus.



Obwohl das Schlenk-Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite von Methylmagnesiumbromid liegt, sind die kinetischen Daten damit vereinbar, daß die Reaktion des letzteren mit Benzophenon zum größten Teil über Dimethylmagnesium verläuft und nur zum geringeren Teil direkt erfolgt.

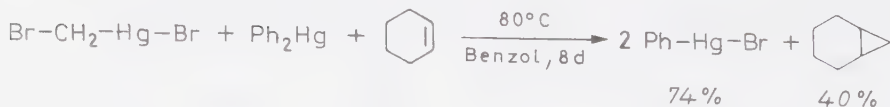
Bei den von SEYFERTH, TURKEL, EISTERT und TODD ⁹⁶ untersuchten Quecksilbercarbenoiden kann man die typischen Reaktionen der Zinkcarbenoide im Zeitlupentempo studieren. Bis(brom-methyl)quecksilber überträgt nur eine Methylengruppe auf Cyclohexen:



Erst wenn man Diphenylquecksilber als Katalysator für die Einstellung des Schlenk-Gleichgewichts

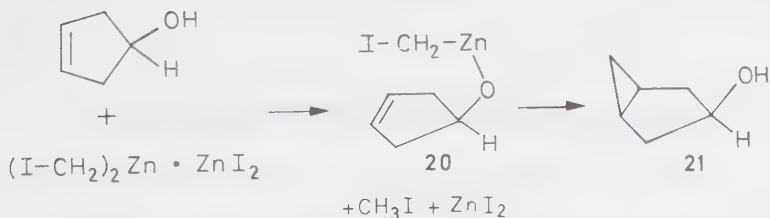


verwendet, kann man das zweite Methylenierungs-Äquivalent nutzen:



Wurde diese Reaktion ohne Cyclohexen durchgeführt, so isolierten die Autoren 29 % Brommethylquecksilberbromid und 65 % Bis(brommethyl)quecksilber. Der Schluß liegt nahe, daß die Methylenierung stets über Bis(halogenmethyl)quecksilber-Verbindungen verläuft.

Von der Bildungsgleichung her sollte im Simmons-Smith-Reagens Iodmethylzinkiodid vorliegen. BLANCHARD und SIMMONS⁸³ beobachteten, daß Cyclopenten-4-ol zu 33 % 21 methyleniert wird, während in einer äquimolaren Mischung von Cyclopentanol und Cyclopenten nur die Aktivwasserstoff-Reaktion mit dem alkoholischen Hydroxyl abläuft. Die Autoren mutmaßten, daß ein Biscarbenoid 19, aus einem Schlenk-Gleichgewicht hervorgehend, für die Bildung von 20 verantwortlich sein muß; 21 und Methyljodid traten in äquivalenten Mengen (je 33 %) auf.

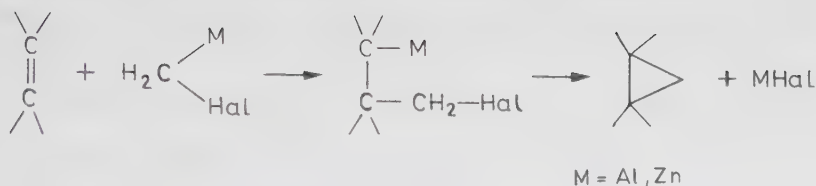


DAUBEN und BEREZIN ⁹⁷ erhielten mit äquivalenten Mengen des acideren 3-Cyclopentenol und Zinkcarbenoid (filtriertes Simmons-Smith-Reagens) das 2-Hydroxybicyclo[3,1,0]hexan in 78 - 82 % Ausbeute. Wäre eine der Methylenierung vorausgegangene Hydrolyse des in geringer Gleichgewichtskonzentration vorhandenen Bis(iodmethyl)zinks erfolgt, so hätten maximal 50 % Addukt, bezogen auf eingesetztes Zinkcarbenoid, gebildet werden können. Dieser Befund zeigt, daß die Methylenierung des Olefins sehr wohl mit der Hydrolyse des Zinkcarbenoids zu konkurrieren vermag. Dieser Befund schränkt den Schluß von BLANCHARD und SIMMONS ⁸³, daß Bis(iodmethyl)zink allein die reaktive Species sei, erheblich ein.

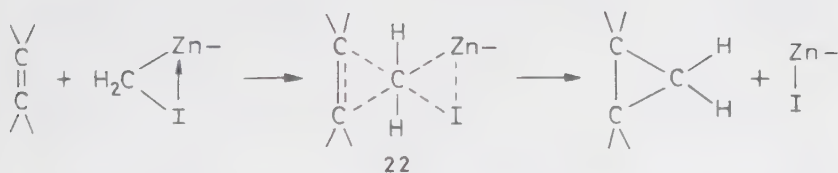
Wie schon bei der Homologisierung zeigt Bis(iodmethyl)zink auch bei der Methylenierung von Olefinen eine höhere Reaktivität als Iodmethylzinkiodid. Überraschenderweise gehen beide Zinkcarbenoid-Species mit zweiter Reaktionsordnung in die Bruttogeschwindigkeitsgleichung der Cyclopropan-Bildung ein (Gl. 6 und Gl. 12). Wie läßt sich der Mechanismus der Cyclopropanbildung mit diesem Geschwindigkeitsgesetz deuten?

2. Modelle für Methylenierungen mit Bis(iodmethyl)zink

HOBERG ¹¹ hatte angenommen, daß sich das Metallcarbenoid zunächst an die olefinische Doppelbindung addiert und daß der Cyclopropan-Ring aus einer anschließenden Umsetzung vom Wurtz-Typ hervorgeht.



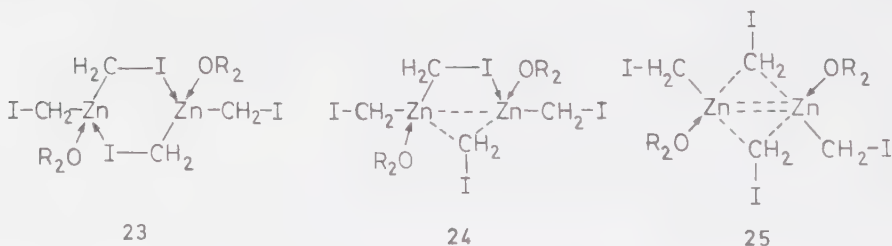
WITTIG und WINGLER⁹ widerlegten diese Hypothese mit einer sinnreichen Wahl der olefinischen Modelle bei der Methylenierung mit Bis(chlormethyl)zink. Nach dem von SIMMONS und Smith⁴ vorgeschlagenen Mechanismus nimmt das Zinkatom als Lewis-Säure intramolekular das Iodid auf, wobei der Übergangszustand 22 ("Schmetterling-Konfiguration") über 6-bindigen Kohlenstoff verfügt.



Wie andere Zinkorganyle dürften auch Zinkcarbenoide durch Donator-Lösungsmittel solvatisiert werden (S. 50). BLANCHARD und SIMMONS⁸³ berichteten von der Hemmung der Methylenierung durch 1,2-Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran. Nach neueren Befunden von SIMMONS^{20c} ist das nach seiner Methode dargestellte Zinkcarbenoid mindestens ein Monoetherat. WITTIG und WINGLER⁶² fanden, daß Bis(iodmethyl)zink in Diethylether wesentlich rascher mit Iod reagiert als mit Bis(chlormethyl)zink; ver-

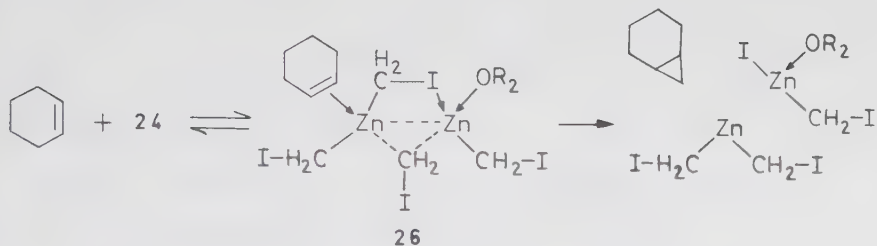
mutlich bindet Bis(chlormethyl)zink den Diethylether fester als Bis(iodmethyl)zink.

Ein Reaktionsmodell sei vorgeschlagen, das der zweiten Reaktionsordnung des Carbenoids Rechnung trägt. Es läuft darauf hinaus, daß die zweite Molekel Zinkcarbenoid dazu dient, das bei der Methylenübertragung freiwerdende Iodid-Ion vorübergehend aufzunehmen, da das Schmetterlings-Modell mit der intramolekularen Übertragung wohl doch auf Bedenken stößt. Die Bildung eines dimeren Zinkcarbenoids aus Bis(iodmethyl)zinkdietherat - die Formeln 23 - 25 skizzieren einige Möglichkeiten - könnte der Methylenübertragung vorausgehen. Die im folgenden verwendete Formelschreibweise verzichtet auf Formal-ladungen und verwendet Strichelung nur für Elektronenmangel-Bindungen.

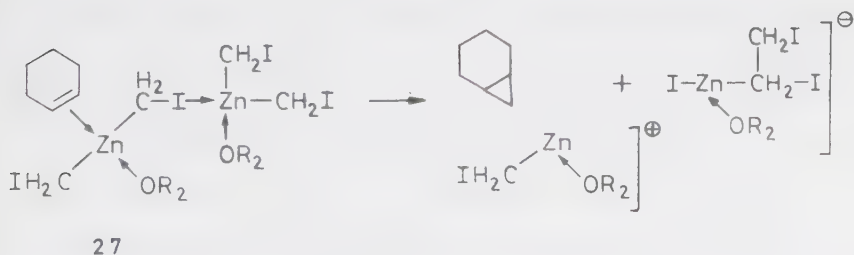


Eine Ethermolekel würde nun in der Koordinationssphäre des Zinks gegen das π -gebundene Olefin ausgetauscht. Wenn das kovalent gebundene Iod der Iodmethylgruppe zur Komplexierung des Zinks befähigt ist, könnten Methylenübertragung, Übernahme des Iodid-ions und der Übergang eines Liganden

zwischen den beiden Zinkkomplexen gleichzeitig erfolgen, wie für 24 über 26 formuliert.

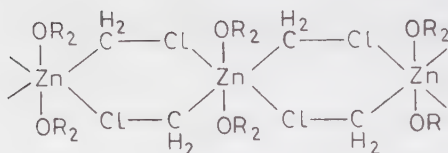


Natürlich könnte der Eintritt des Olefins als Komplexligand auch beim monomeren Bis(iodmethyl)zink-dietherat erfolgen und durch Koordination mit einem zweiten Zinkcarbenoid ein zweikerniger Komplex vom Typ 26 gebildet werden. Diese beiden Möglichkeiten sind kinetisch nicht unterscheidbar. Die Hilfestellung der zweiten Molekel Bis(iodmethyl)zink könnte man als Lewis-Säure-Katalyse bezeichnen.

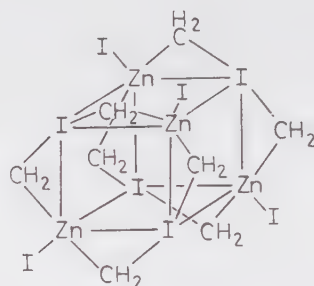


Es ist nicht nötig, die Übernahme des Iodid-ions seitens des rechten Zinks im Komplex 26 zu synchronisieren mit dem Übergang einer Iodmethyl-Gruppe auf das linke Zink. Man kann

sich sehr wohl auch eine Kooperation zweier Zinkcarbenoid-Moleküle gemäß 27 vorstellen, wobei allerdings eine vorübergehende Ionenbildung unvermeidlich ist.



28



29

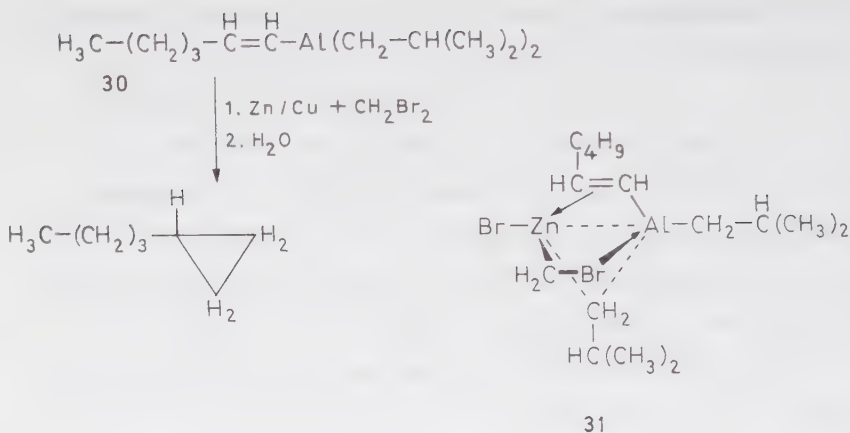
WITTIG und SCHWARZENBACH⁸ berichteten aufgrund ebullioskopischer Untersuchungen, daß Bis(chlormethyl)zink in Diethylether tetramer, Zinkchlorid dagegen dimer vorliege. Auf die mangelnde Präzision der ebullioskopischen Molekülmasse-Bestimmung, vor allem bei ungewisser Reinheit des Materials, muß allerdings hingewiesen werden. Die Autoren nahmen eine Ketten-Tetramerisierung gemäß 28 an, während SIMMONS^{20c} der quasikubischen Struktur 29 den Vorzug gab. Der überraschend hohe Assoziationsgrad von Bis(chlormethyl)zink in Diethylether - Diethylzink liegt hier monomer vor - läßt sich nicht ohne weiteres auf Bis(iodmethyl)zink übertragen. So liegen z.B. H₃C-Mg-I und H₃C-Mg-Br in Diethylether monomer, H₃C-Mg-Cl dagegen dimer vor; in Tetrahydrofuran sind

Methylmagnesiumiodid, -bromid und -chlorid monomer, dagegen -fluorid dimer ⁹⁸.

Die zweite Reaktionsordnung bedeutet nicht, daß zwei Molekeln Bis(iodmethyl)zink am Reaktionsakt beteiligt sind. Liegen in der Lösung im wesentlichen Dimere oder Tetramere vor, so sind zwei dieser Einheiten für das Reaktionsereignis erforderlich. Die gute Übereinstimmung mit der Ordnung 2.0 engagiert zwei kinetisch unabhängige Carbenoid-Species für den Übergangszustand. Um die Diskussion nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir zwei einkernige Zinkkomplex-Moleküle zusammenführen.

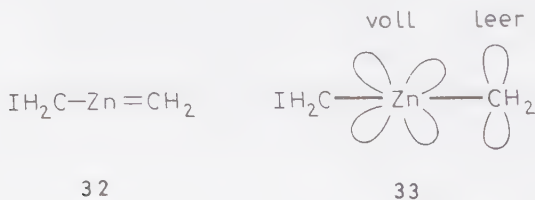
Die Rolle der zweiten Molekel, oben als Lewis-Säure angesprochen, scheint nicht sehr spezifisch zu sein. Die Versuche von S. 90 lehren, daß ein Zusatz von Diethylzink zum Bis(iodmethyl)zink die Cyclopropanbildung kräftig beschleunigt. Hier dienen vermutlich Ethyl-iodmethyl-zink und - in der zweiten Phase - Ethylzinkiodid als Acceptor. Würde auch ZnI_2 diese Rolle übernehmen können? Das Schlenk-Gleichgewicht sollte $\text{Bis(iodmethyl)zink} + \text{ZnI}_2$ in das reaktionsträgere Iodmethylzinkiodid überführen, von dem weiter unten die Rede ist.

Möglicherweise kann die Lewis-Säure-Funktion auch vom Organyl eines anderen Metalls übernommen werden. ZWEIFEL, CLARK und WHITNEY ⁹⁹ berichteten, daß 1-Hexenyl-diisobutylaluminium 30 besonders rasch von Brommethylzinkbromid methyleniert wird. Man könnte sich ein Abrollen über 31 vorstellen.

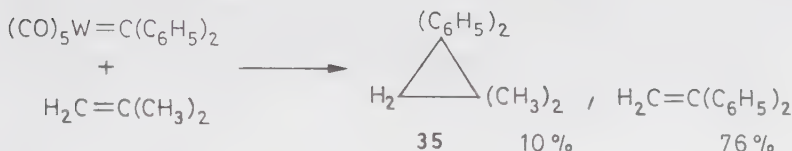
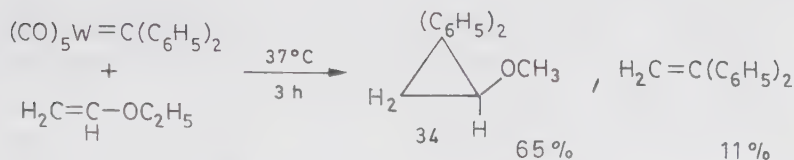


Naheliegender wäre die Verwendung eines löslichen Silber(I)-salzes als Iodid-Acceptor. Ein eigener Versuch lehrte aber, daß Silberfluoroborat in Ether von Bis(iodmethyl)zink sofort reduziert wird.

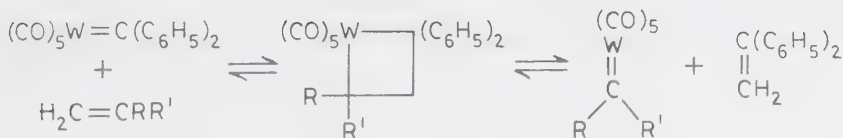
Ist es denkbar, daß die Iodid-Abspaltung aus der Gruppe $\text{I}-\text{CH}_2-\text{Zn}$ durch eine zweite Molekel des Zinkkomplexes der Methylen-Übertragung vorausgeht? Der Zink-carben-Komplex 32 sollte dann als Methylen-Donator fungieren. Man könnte an eine π -Bindung vom $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Typ gemäß 33 denken.



CASEY und BURGHARDT ¹⁰⁰ überführten Vinyl-ethylether mit Pentacarbonyl [diphenylcarben]wolfram(0)-Komplex zu 65 % in 1-Ethoxy-2,2-diphenylcyclopropan (34); daneben traten 11 % 1,1-Diphenylethylen auf. Mit Isobuten als Reaktionspartner erhielt man nur 10 % des Methylenierungsprodukts 35 neben 76 % 1,1-Diphenylethylen.



Die Bildung des 1,1-Diphenylethylens geht auf die Olefin-Metathese zurück.

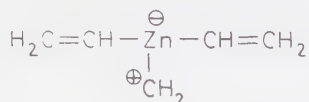


R = CH₃ , H

R' = CH₃ , OC₂H₅

Die von FISCHER et al. ¹⁰¹ dargestellten Carben-komplexe Penta-carbonyl[methoxy-phenylcarben]chrom(0), -wolfram(0) und -molybdän(0) sind wegen der Mesomerie des Carben-Kohlenstoffs mit der Methoxy-Gruppe thermodynamisch stabiler als Pentacarbonyl [di-phenylcarben]wolfram(0). Nach FISCHER ist diese Mesomerie bedeutungsvoller als die Rückbindung des vakanten p-Orbitals des Carben-Kohlenstoffs mit den d-Orbitalen des Metalls (analog den Bindungsverhältnissen in den Metallcarbonylen). FISCHERS Metallcarben-Komplexe vermögen erst dann Olefine zu methylenieren, wenn man den Carbenliganden mit CO oder Pyridin verdrängt. Nach Meinung des Autors tritt dabei kein freies Carben auf, da die Methylenierung der Olefine stereospezifisch erfolgte und das syn/anti-Verhältnis der entstehenden Cyclopropane von der Natur des Metalls abhängig war.

JOLLY und PETTIT ³⁴ erhielten aus Chlormethylcyclopentadien-dicarbonyl-eisen mit Silberfluoroborat bei -60°C den Eisen-Methylen-Komplex 2 (S. 6). Setzte man der filtrierten Lösung Cyclohexen zu, gelangte man zu Norcaran, allerdings in schlechter Ausbeute.



Durch Addition von Diazomethan an Divinylzink stellte ich den Zinkcarben-Komplex 36 dar, bei dem eine intramolekulare Methy-

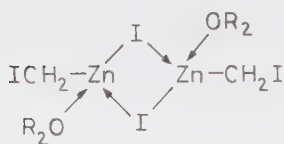
lenierung möglich erschien. Es wurden jedoch nur die Homologisierungsprodukte Propen und 1-Buten neben Polymethylen gefunden. Offensichtlich ist die Homologisierung in 36 mit dem negativ geladenen Zinkatom wesentlich rascher als die Methylenierung.

Der letzte Versuch schließt einen Zink-carben-Komplex des Typs 32 für die Methylenierung mit Bis(iodmethyl)zink nicht aus. Ein gewichtiges Gegenargument liegt in der Ähnlichkeit des Reaktionsbildes bei Zink- und Aluminiumcarbenoiden; auch bei letzteren konkurrieren Homologisierung und Methylenierung. Die Aluminiumverbindungen verfügen aber nicht über besetzte d-Orbitale, womit eine 33 entsprechende Zwischenstufe entfällt. Allerdings liegen für Aluminiumcarbenoide keinerlei kinetische Untersuchungen vor. Selbst Lithiumcarbenoide sind zu beiden Reaktionstypen befähigt.

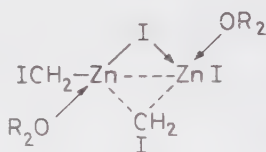
3. Zur Methylenierung mit Iodmethylzinkiodid

Die kleine Reihe der Olefin-Reaktivitäten (Tab. 22 und 26), aber auch die Literaturerfahrungen ¹⁰² lehren, daß Zinkcarbenoide schwach elektrophile Agentien sind. Es war daher nicht a priori klar, ob Iodmethylzinkiodid ein schwächeres Methylenierungsmittel ist als Bis(iodmethyl)zink; sollte doch der elektronenziehende Effekt des zink-gebundenen Iods reaktivitätssteigernd wirken. Vielleicht läßt sich die geringere Aktivität des Iodmethylzinkiodids mit dessen besserer Solvata-tion durch Diethylether deuten, wie dies oben bei der Diskus-

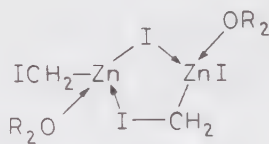
sion der Homologisierung versucht wurde. Unter den analogen dimeren Strukturen - die Formeln 37 - 39 bieten eine Auswahl - ist wohl 37 zur Methylenierung weniger geeignet als 23 beim Bis(iodmethyl)zink. SIMMONS et al.^{20c} schlugen die Cluster-Struktur 40 für das Reagens vor.



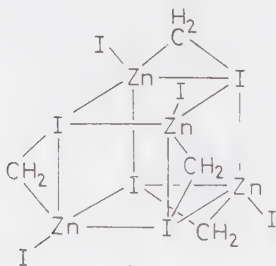
37



38



39



40

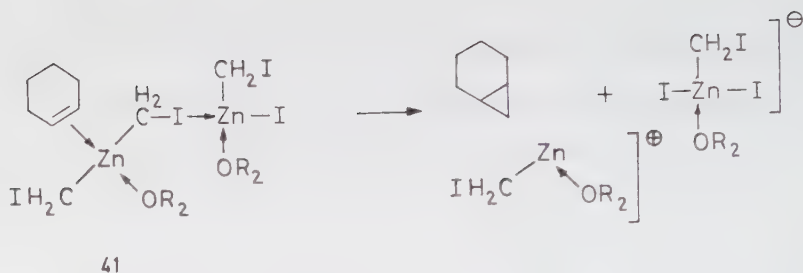
Besitzt das Iodmethylzinkiodid überhaupt die Fähigkeit, Alkene in Cyclopropane überzuführen? Es ist denkbar, daß das im Schlenk-Gleichgewicht in geringer Konzentration



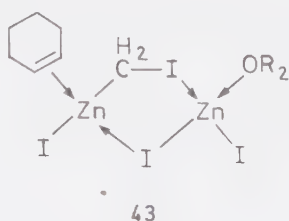
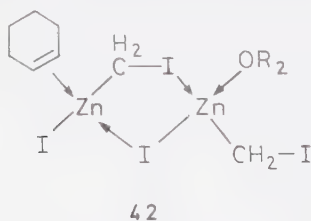
auf tretende Bis(iodmethyl)zink allein für die Methylenierung verantwortlich ist. Die Hemmung durch Zinkiodid (Tab. 28) würde diesen Reaktionsweg sogar stützen.

Eine notwendige Folge wären gleichartige Reaktivitätsreihen olefinischer Methylen-Acceptoren gegenüber beiden Zinkcarbenoiden. Gerade diese Forderung findet sich in Tab. 22 bzw. 26 nicht erfüllt, wenngleich die Unterschiede nicht dramatisch sind. Das Nebeneinander einer langsamen Cyclopropanierung durch Iodmethylzinkiodid und einer rascheren durch das im Gleichgewicht befindliche Bis(iodmethyl)zink ist denkbar. In diesem Fall müßte die Selektivität der Iodmethylzinkiodid-Methylenierung noch höher sein, als es in Tab. 26 erscheint.

Wenn wir diesen Schluß auch wieder einschränken müssen, zeugt das von dem derzeit noch mangelhaften Verständnis metallorganischer Reaktivität. Die überraschende zweite Reaktionsordnung für die Methylenierungen mit beiden Zinkcarbenoiden wurde oben mit verschiedenen Rollen der beiden Carbenoid-Moleküle gedeutet: Methylen-Donator und Iodid-Acceptor. Falls nun nur das im Schlenk-Gleichgewicht neben Iodmethylzinkiodid untergeordnet auftretende Bis(iodmethyl)zink als CH_2 -Donator fungiert, könnte sehr wohl das in viel größerer Konzentration vorliegende Iodmethylzinkiodid als guter Iodid-Acceptor beteiligt sein. Die relativen Reaktivitäten der Tab. 22 bzw. 26 beruhen auf Anfangssteigungen, reflektieren also die definierten Bedingungen zu Versuchsbeginn; das stöchiometrisch vorliegende Bis(iodmethyl)zink tritt zu Anfang allein als CH_2 -Donator und Iodid-Acceptor auf (27).



Anders beim Versuch, der mit der Stöchiometrie des Iodmethylzinkiodids beginnt. Hier könnte die Reaktion über den Übergangszustand 41 ablaufen, der von 27 verschieden ist, obwohl in beiden Fällen Bis(iodmethyl)zink CH_2 -Donator ist. Unterschiede in der Selektivität gegenüber den olefinischen Acceptoren sind vorauszusehen. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Konzentration des ZnI_2 zu und die des $(\text{I-CH}_2)_2\text{Zn}$ im Schlenk-Gleichgewicht ab. Jetzt könnten die Übergangszustände 42 und 43, in denen Iodmethylzinkiodid als CH_2 -Donator und $\text{I-Zn-CH}_2\text{-I}$ oder ZnI_2 als Iodid-Acceptor fungieren, in steigendem Maß am Reaktionsgeschehen beteiligt sein.



Eine Möglichkeit, weiteren Aufschluß zu erlangen, ist die Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeiten, die aus Tangen-

ten der Umsatzkurven zugänglich sind, mit Konkurrenzkonstanten von Paaren olefinischer CH_2 -Acceptoren. Die letzteren kann man leider nur für den ganzen Reaktionsabschnitt bis zum betreffenden Zeitpunkt messen; die analytische Genauigkeit wird einen sicheren Schluß erlauben, wenn sich die Konkurrenzkonstante mit fortschreitendem Umsatz erheblich ändert. Auf die Schwierigkeit, formalkinetisch das komplexe Reaktionsgeschehen zu erfassen, sei hingewiesen. Versuche mit einem Rechensimulator wurden zwar unternommen, haben aber keine neuen Erkenntnisse vermittelt.

F. Methylenierung und Homologisierung als konkurrierende Reaktionswege

HUISGEN und BURGER ²⁵ hatten im System n-Butyllithium/Bromchlormethan die überraschende Beobachtung gemacht, daß für die Homologisierung und Methylenierung unterschiedliche Reaktionswege verantwortlich sind, die nicht durch eine Gleichgewichts- oder Konkurrenzbeziehung miteinander verknüpft sind. Die Umsatzanteile erscheinen vorbestimmt; z.B. wird durch Zugabe von Cyclohexen die Ausbeute an Homologisierungsprodukten nicht eingeschränkt. Gilt das gleiche für Homologisierung und Methylenierung mit Zinkcarbenoiden?

Bei hoher Stationärkonzentration von Diethylzink tritt das mit CH_2I_2 erzeugte Carbenoid in die Homologisierung des zinkgebundenen Ethyls ein; es entstehen die höheren homologen Alkyl iodide (Tab. 1). Bei gleicher Zugabeweise von Diiodmethan zu Diethylzink verringert sich in Anwesenheit überschüssigen

Cyclohexens die Ausbeute an Homologisierungsprodukten drastisch zugunsten des Norcarans (Tab. 29). In Gegenwart von 9 Äquivalenten 1-Ethoxyisobuten (Tab. 30) wird die Homologisierung so vollständig unterdrückt, daß Propyliodid nicht einmal mit GC nachweisbar ist. Methylenierung und Homologisierung konkurrieren demnach im System Diethylzink/Diodmethan in Pentan und Diethylether als Lösungsmittel um dieselbe Zwischenstufe.

Tab. 29. Produkte der Reaktion von 19.6 mmol Diethylzink und 124 mmol Diiodmethan mit 148 mmol Cyclohexen (1 : 6.3 : 7.5) in 10 ml Pentan bei 25.8°C;
Zugabeweise: Diiodmethan zu Diethylzink und Cyclohexen

Produkt	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	39.44	100.5	
Propyliodid	1.48	3.8	3.8
Norcaran	38.97		99.3
Materialbilanz für die Ethyl- gruppe	40.92	104.3	104.1

Tab. 30. Produkte der Reaktion von 8.80 mmol Diethylzink und 9.03 mmol Diiodmethan mit 77.4 mmol 1-Ethoxyisobuten (1 : 1 : 8.8) in 59 ml Diethylether bei 30°C;

Zugabeweise: Diethylzink und 1-Ethoxyisobuten zu Bis(iodmethyl)zink

Produkt	mmol	% I-CH ₂ -zn
Ethyliodid	8.95	
1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan	8.04	89.0

G. Reaktion von Diethylzink mit 2,2-Diodpropan

Im Rahmen der SIMMONS-SMITH-Reaktion kann anstelle von Diiodmethan auch 1,1-Diodethan verwendet werden; die Methylcyclopropane fielen jedoch in geringer Ausbeute an ¹⁰³. Mit ebenso mäßigem Erfolg wurden Olefine mit dem Zink-Kupferpaar in Ethyl- bzw. Isopropylcyclopropane überführt ¹⁰⁴.

Mit Hilfe der nach FURUKAWA modifizierten Reaktion gelang es jedoch, mit 1,1-Diodethan Methylcyclopropane zu 32 - 96 % zu erhalten. Bemerkenswerterweise war das aus Diethylzink und 1,1-Diodethan entstehende Reagens sogar in der Lage, Benzolkohlenwasserstoffe unter Ringerweiterung in 7-Methylcycloheptatriene überzuführen ^{105, 40}.

Bei der Übertragung auf 2,2-Diodpropan war mir nur geringer Erfolg beschieden. In der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion von Diethylzink und 2,2-Diodpropan in Gegenwart von Cyclohexen gelangte ich zu 5 % 7,7-Dimethylnorcaran, das gaschromatographisch mit einer authentischen Probe mischidentifiziert wurde. Gasentwicklung bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches sowie der niedrige Ethyliodid-Wert von 25 % sind Beleg dafür, daß der Halogen-Metall-Austausch selbst nach Tagen unvollständig war; möglicherweise läuft hier die Radikalkette nicht ungestört und ohne Initiation ab.

H. Darstellung von Methylenbismetalliodiden

1. Literaturbefunde

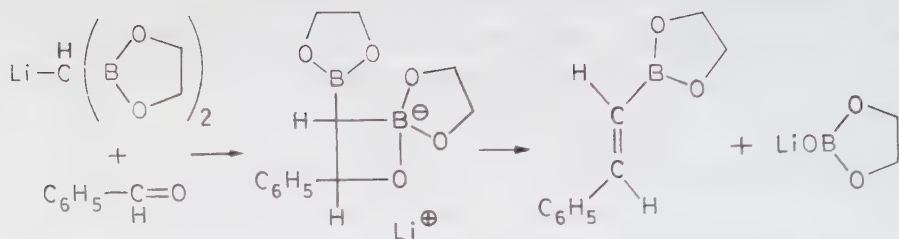
1966 berichteten TURNBULL, SYHORA und FRIED¹⁰⁶, daß mit Methyleniodid und überschüssigem Zink-Kupfer-Paar in 17 β -Acetoxy-11 β -hydroxyöstra-5(10)-en-3-on die Ketofunktion in der Stellung 3 durch Methylen ersetzt wurde; als aktive Zwischenstufe wurde $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{-ZnI})_2$ vorgeschlagen. 1968 fanden MIYANO und HASHIMOTO^{107, 108}, daß Aldehyde mit dem gleichen Reagens in die um ein Kohlenstoffatom reicheren Olefine übergehen. Dabei gaben aromatische Aldehyde mit der verringerten Elektrophilie am Carbonylkohlenstoff geringere Ausbeuten an Olefinen als aliphatische Aldehyde, während Ketone nicht reagierten. Als aktive Zwischenstufe wurde von MIYANO⁴⁷ $\text{CH}_2(\text{ZnI})_2$ vorgeschlagen, da bei der Reaktion von Methyleniodid mit 3 Äquivalenten Zink-Kupfer-Paar nach einiger Zeit bei der Hydrolyse

kein Methyliodid nachweisbar war, obwohl man mit Iod noch zu Methyleniodid gelangte. Außerdem war die neue Species nicht mehr zur Cyclopropanierung von Olefinen befähigt.

HARRISON, RAWSEN, TURNBULL und FRIED ¹⁰⁹ beobachteten bei der Reaktion eines Hydroxyketons mit dem Simmons-Smith-Reagens neben der Olefinierung der Ketogruppe auch deren Ersatz durch einen Cyclopropanring. Die Reagenslösung besaß also die Fähigkeiten, sowohl die Carbonylgruppe in das Olefin als auch das letztere in das Cyclopropan überzuführen. Vermutlich schließt sich an die Bildung des Iodmethylzinkiodids aus Diiodmethan und Zink-Kupfer-Paar der Übergang in Methylen-bis(zinkiodid) an.



Auch andere Methylen-bis(metallhalogenide) sind zur Methylen-Übertragung auf Carbonylverbindungen befähigt. BERTINI et al. ¹¹⁰ berichteten 1970 über die Olefinierung von Aldehyden und Ketonen mit $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$. Diese Verbindung wurde schon 1929 von EMSCHWILLER ⁴⁵ beschrieben und durch die Umsetzung mit Chlorameisensäureester zu Malonsäureester wahrscheinlich gemacht. Jüngst gelang die Methylen-Übertragung auch mit Calcium/Diiodmethan ¹⁴, allerdings nur mit 5 - 16 % Ausbeute. Das $\text{CH}_2(\text{CaI})_2$ wurde durch die Abfangreaktion mit Kohlendioxid zur Malonsäure (12 %) gesichert. MATTESON und JESTHI ¹¹¹ trugen ein Beispiel aus der Borchemie bei.



2. Iodmethylzinkiodid und Benzaldehyd in Gegenwart von Zink-Kupfer-Paar

Das aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan bereitete Iodmethylzinkiodid sowie das aus Diethylzink und Diiodmethan dargestellte Bis(iodmethyl)zink setzte ich in Diethylether mit Benzaldehyd um. Die gaschromatographische Analyse erbrachte keinen Hinweis auf Styrol; damit ist gezeigt, daß diese beiden Zinkcarbenoide nicht zur Olefinierung von Aldehyden befähigt sind. Styrol erhielt ich jedoch aus Iodmethylzinkiodid mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zink-Kupfer-Paar, was zur Annahme der reaktiven Species $\text{CH}_2(\text{ZnI})_2$ berechtigt.

3. Iodmethylzinkiodid und Benzaldehyd in Gegenwart von Magnesium

WITTIG und WINGLER⁷ erhielten bei der Umsetzung von Bis(iodmethyl)zink mit Magnesium Bis(iodmethyl)magnesium, das mit

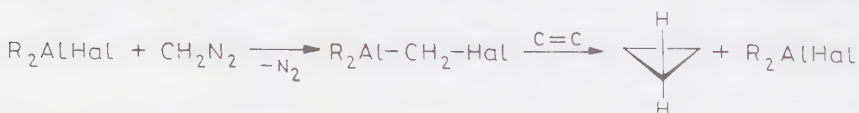
Cyclohexen 24 % Norcaran lieferte. Dieser Befund steht in Einklang mit zahlreichen Beispielen der Literatur ¹¹², wonach bei metallorganischen Austauschreaktionen zwischen Metallalkylen und Metallen das Gleichgewicht stets auf der Seite der Metallalkyl-Verbindung mit dem elektropositiveren Metall liegt.

Bei der Umsetzung von Iodmethylzinkiodid mit Benzaldehyd in Gegenwart von Magnesium wies ich im Reaktionsgemisch durch gaschromatographische Mischidentifizierung Styrol nach, das wahrscheinlich durch die Reaktion von Benzaldehyd mit Methylen-bis(magnesiumiodid) oder einem gemischten Methylen-bis(metallhalogenid) entstanden ist.

III. ALUMINIUMCARBENOIDE

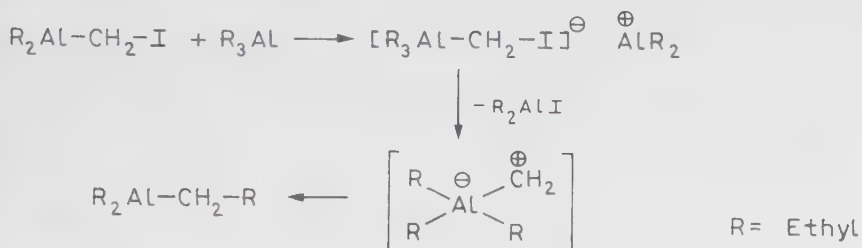
A. Literaturbefunde

Die Aluminiumchlorid-katalysierte Diazomethan-Zersetzung lieferte in Diethylether mit Cyclohexen nur Spuren Norcaran⁸. HOBERG⁶³ gelang bei der Umsetzung mit Diazomethan mit Aluminiumtrichlorid bzw. mit Dialkylaluminiumhalogeniden in Diethylether die Isolierung von Tris(chlormethyl)aluminium bzw. Halogenmethyl-dialkylaluminium. Tris(chlormethyl)aluminium ist in Diethylether bis 100°C stabil. In gesättigten Kohlenwasserstoffen ist Dialkyl-halogenmethyl-aluminium nur bis unter -10°C stabil. Mit Alkenen und Alkinen reagiert das letztere bereits bei -50°C zu Cyclopropanen bzw. Cyclopropenen unter Rückbildung des Dialkylaluminiumhalogenids. Da die Reaktion von Diazomethan mit Dialkylaluminiumhalogenid bei dieser Temperatur ebenfalls rasch erfolgt, kann dieses als Katalysator fungieren.



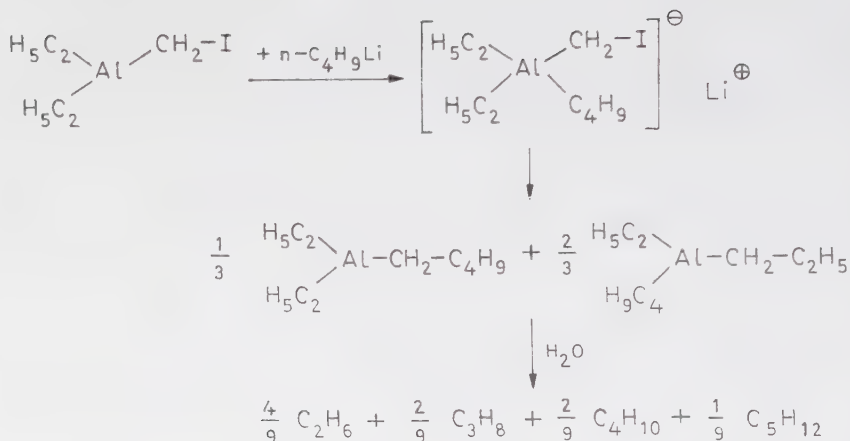
Nach HUISGEN und BURGER²⁵ ließ sich Dialkylaluminiumhalogenid durch Alkylaluminiumdihalogenid (15 Mol-% als Katalysator) ersetzen, wobei in guten Ausbeuten ebenfalls Cyclopropane gewonnen wurden. Allerdings ist unbekannt, ob in Anwesenheit von Diazomethan beide Aluminium-Halogen-Bindungen in Halogenmethyl-Gruppen übergehen.

HOBERG ⁶³ setzte 1967 Iodmethyl-diethylaluminium mit Triethylaluminium in Toluol bei -78°C um und erhielt nach Hydrolyse neben Ethan auch 95 % Propan, bezogen auf das Carbenoid. Der Homologisierungsschritt wurde mit der Bildung eines at-Komplexes als Zwischenstufe erklärt.



Dieser Mechanismus wurde durch folgende Experimente wahrscheinlich gemacht. Bei der Reaktion von n-Butyllithium mit Iodmethyl-diethylaluminium in Toluol bei -78°C erhielt der Autor nach Hydrolyse ein Gemisch von Ethan : Propan : Butan : Pentan = 4.2 : 2.1 : 2.0 : 1.0, wie es für einen at-Komplex-Mechanismus unter Annahme gleicher Reaktivität der Ethyl- und Butylgruppe zu erwarten war (Schema VI). Auch bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Iodmethyl-diethylaluminium und Tributylaluminium stimmten berechnete und gefundene Werte für die homologen Alkane überein.

Schema VI.



Nach HOBERG ⁶³ sind im System Iodmethyl-diethylaluminium/Triethylaluminium/Cyclohexen Methylenierung und Homologisierung konkurrierende Reaktionswege. HOBERG ließ Cyclohexen und Triethylaluminium (1.5 : 1) um Iodmethyl-diethylaluminium (1 Äquivalent; aus Diethylaluminiumiodid und Diazomethan hergestellt) in Toluol konkurrieren und gelangte zu 93 % Norcaran. Ohne Cyclohexen entstanden, wie oben erwähnt, 95 % al-Propyl als Homologisierungsprodukt, nach Hydrolyse als Propan analysiert. Dagegen wird - wie im Fall der Zinkcarbenoide - auch bei Iodmethyl-diethylaluminium die Homologisierung gegenüber der Methylenierung bevorzugt, wenn das zugesetzte Alkylmetall (z.B. Alkyl lithium) einen stabilen σ -Komplex mit vorhandenem Carbenoid zu bilden vermag. HOBERG ⁶³ erhielt aus einem äquimolaren Gemisch von Iodmethyl-diethylaluminium und n-Butylli-

thium in Gegenwart von 1.5 Äquivalente Cyclohexen in Toluol 95 % Homologisierungsprodukte, ohne daß die Bildung von Norcaran beobachtet wurde.

Läßt sich das Iodmethyl-diethylaluminium, das HOBERG ¹¹ durch die Reaktion von Diazomethan mit Diethylaluminiumiodid erhielt, auch durch Halogen-Metall-Austausch im System Triethylaluminium/Diiodmethan erzeugen? MILLER ¹¹³ erhielt mit dieser Methode in Cyclohexen als Solvens Norcaran in 20-proz. Ausbeute.

B. Reaktion von Triethylaluminium mit Methyleniodid

In Abwesenheit von Diethylether erzielte ich bei der Umsetzung von Triethylaluminium mit Diiodmethan in Gegenwart von Cyclohexen im Verhältnis 1 : 1 : 3 in 20 Stunden bei 0°C bis zu 95 % an Norcaran (Tab. 33). Es mußte daher vollständiger Halogen-Metall-Austausch zwischen Triethylaluminium und Diiodmethan unter Bildung von Iodmethyl-diethylaluminium stattgefunden haben. Keinen Austausch dagegen beobachtete ich in Diethylether als Solvens, da nach 15 Stunden die Hydrolyse mit wäßr. Ammoniumchlorid kein Ethyliodid ergab. Das dimere Triethylaluminium wird vermutlich durch Diethylether in die solvatisierten Monomeren aufgespalten und verliert damit seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Diiodmethan.

Während bei den HOBERG'schen Experimenten nur ein homologes Alkan durch eine einzige Methylen-Einschiebung in die Aluminium-Alkyl-Bindung gebildet wurde, fand ich bei der Umsetzung äqui-

molarer Mengen Diiodmethan und Triethylaluminium in Hexan oder ohne Solvens neben Ethyliodid die homologe Reihe von Propyl- bis Hexyliodid - das letztere qualitativ nachgewiesen - (Tab. 31). Die Summe von Ethyliodid und seinen Homologen - nach Hydrolyse durch Gaschromatographie nachgewiesen - kann angesichts der Stöchiometrie nur $1/3$ des eingesetzten $\text{al-C}_2\text{H}_5$ betragen (Tab. 32). Bei der Iodolyse (Tab. 31 und 32) wird zusätzlich das aluminium-gebundene Alkyl in Alkyl-iodid übergeführt. Dabei ist zu beachten, daß durch die Einwirkung von ether. Iod-lösung nur zwei Ethyl-Gruppen des Triethylaluminiums in Ethyliodid übergeführt werden; die dritte Ethyl-Gruppe entgeht unter diesen Bedingungen dem Nachweis, da das mit Diethylether solvatisierte Ethylaluminiumdiiodid nicht mit Iod reagiert.

Berücksichtigt man beim Versuch der Tab. 31, daß nur zwei Drittel der Alkyl-Gruppen des eingesetzten Trialkylaluminiums durch die Iodolyse erfaßt werden, so erhält man die korrigierten Ausbeuten für die homologen Alkyl-iodide, die in Tab. 31 in Klammern gesetzt sind. Die Homologisierungserzeugnisse - hier werden Alkyl-iodide und al-Alkyl erfaßt - belaufen sich also auf 70 % des *in situ* reagierenden Carbenoids.

Tab. 31. Reaktion von 12.4 mmol Aluminiumtriethyl mit 12.4 mmol Diiodmethan (1 : 1) in 4 ml Hexan bei 0°C. Iodolyse nach 3 Stunden;

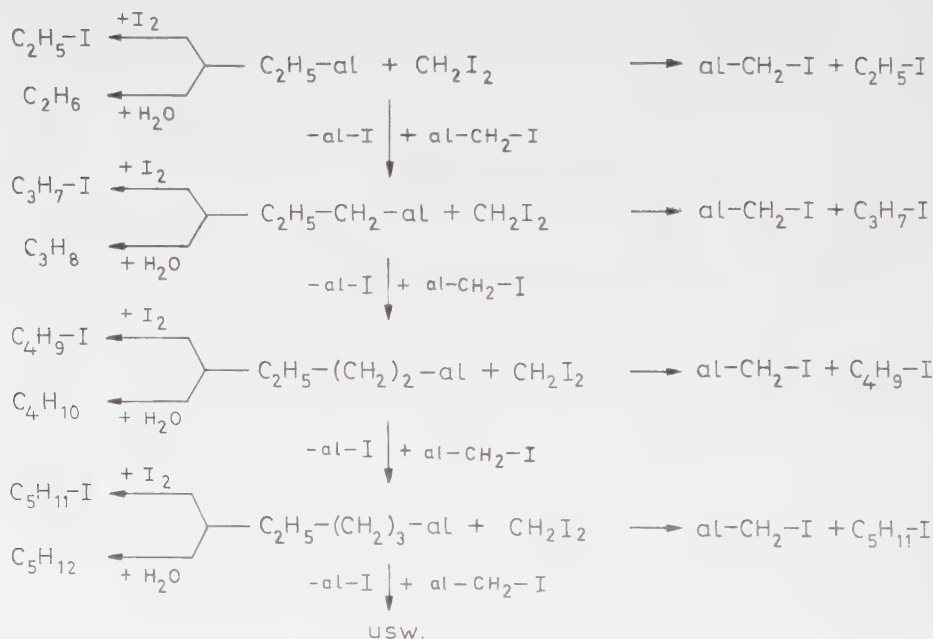
Zugabeweise: Diiodmethan zu Triethylaluminium

Produkt	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -al
Ethyljodid	18.1 (27.2)	49 (73)	
Propyljodid	3.7 (5.61)	10.1 (15)	30 (45)
Butyljodid	0.9 (1.32)	2.4 (3.5)	14 (21)
Pentyljodid	0.1 (0.17)	0.3 (0.5)	2.4 (4.1)
Materialbilanz	22.8	62 (92)	47 (70)

Wie im Fall der Zinkcarbenoide wurde durch Iodolyse und Hydrolyse (Tab. 32) der Nachweis erbracht, daß der Methylen-Einbau in die Aluminium-alkyl-Bindung stattfindet (Schema VII).

Meine eigenen Versuche, bei denen das Iodmethyl-diethylaluminium aus Triethylaluminium mit Diiodmethan in Hexan bei 0°C erzeugt wurde, bestätigen den Vorzug der Cyclohexen-Methylenierung in der Konkurrenz mit der Homologisierung. Allerdings

Schema VII.



fand ich den Vorzug weniger groß, als bei HOBERG ⁶³ beschrieben (Tab. 32). In Gegenwart von 3,8 - 2,4 Äquivalenten Alkylal, bezogen auf Cyclohexen, wird letzteres zu 92 % unter Norcaran-Bildung aufgezehrt. Nach 3 Stunden, d.i. nach vollständigem Halogen-Metall-Austausch (96 % Ethyl; vgl. Tab. 118, S. 310) findet man 54 % ICH₂al (68 % bezogen auf Cyclohexen) Norcaran und 25 % Propyl- + Butyliodid.

Tab. 32. Reaktion von 12.4 mmol Triethylaluminium mit 12.4 mmol Diiodmethan und 9.9 mmol Cyclohexen (1 : 1 : 0.8) in 3 ml Hexan bei 0°C.

Zugabeweise: Diiodmethan zu Triethylaluminium und Cyclohexen; Iodolyse nach 3 Stunden, Hydrolyse nach 20 Stunden

Produkte	Hydrolyse			Iodolyse		
	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -al	mmol	% Ethyl	% I-CH ₂ -al
Ethyl-iodid	10.7	29		22.3	60	
Propyl-iodid	0.5	1.3	4.0	1.1	3.0	8.8
Butyl-iodid	0.24	0.7	3.9	0.5	1.3	8.1
Norcaran	9.1		73 ^a	6.7		54
Material-bilanz		31	81		64	71

^a 92 % bezogen auf eingesetztes Olefin.

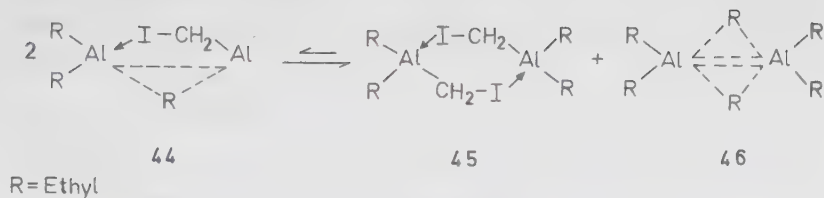
Tab. 33 zeigt den mit der Konzentration des Cyclohexens steigenden Anteil an Norcaran (bis zu 95 % des Carbenoids), wobei die Homologisierungsausbeute entsprechend zurückgeht.

Tab. 33. Methylenierung und Homologisierung mit Iodmethyl-diethylaluminium aus 12.4 mmol Triethylaluminium und 12.4 mmol Diiodmethan (1 : 1) in Hexan bei 0°C; Zugabeweise: Diiodmethan zu Triethylaluminium und Cyclohexen (Totalvol. 7.0 ml); alle Ausbeuten in % I-CH₂-al

Hexan ml	Cyclohexen mmol	Methylenierung % Norcaran	Homologisierung % Alkyljodide
4.0	0	0	70
3.0	9.9	73	24
0	39.5	95	

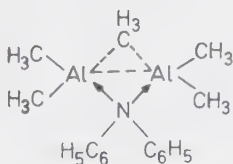
In der Konkurrenz beider Reaktionstypen begegnet man hier ähnlichen Verhältnissen wie bei den Zink-carbenoiden; die Lithium-carbenoide bilden mit der beobachteten Nichtkonkurrenz^{25, 26} (vgl. S. 154) die Ausnahme, obwohl Trialkylaluminium und Alkylolithium im Gegensatz zu Dialkylzink in Kohlenwasserstoffen aggregiert vorliegen. Den Grund für das unterschiedliche Verhalten sehe ich darin, daß der nach Halogen-Metall-Austausch des dimeren Triethylaluminiums mit Diiodmethan zunächst entstehende Komplex 44 rasch disproportioniert (Schema VIII).

Schema VIII.

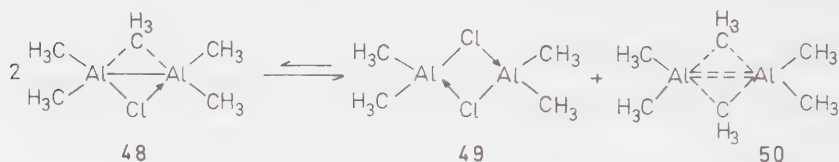


Komplex 44 weist neben einer Elektronenmangelbindung eine Elektronen-Donator-Acceptor-Bindung auf, die durch eine Wechselwirkung zwischen dem besetzten p-Orbital des Iods mit dem vakanten p-Orbital des Aluminiums entsteht.

Komplexe dieser Art mit "Brücken" unterschiedlicher Bindungsart wurden in der Literatur beschrieben. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten und die mit dem Extended-Hückel-Verfahren berechneten Ladungsdichten veranlaßten MAGNUSON und STUCKY ¹¹⁴, dem μ -Diphenylamino- μ -methyl(tetramethyl-dialuminium) die Struktur 47 zuzuweisen, in welcher der sp^3 -hybridisierte Stickstoff durch Zweielektronen-Bindungen mit den Aluminiumatomen verbunden ist, während die Methylgruppe mit Elektronenmangelbindungen in der "Brücke" steht.

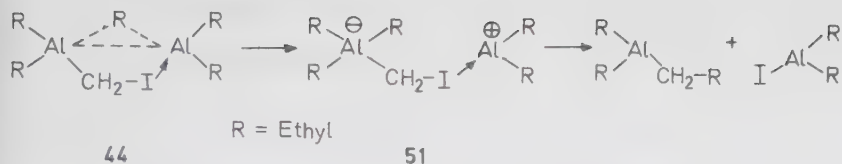


Ein zu Schema VIII analoges Gleichgewicht wurde von JEFFERY, MOLE und SAUNDERS ¹¹⁵ beschrieben, die mit ¹H-NMR äquimolare Gemische von Trimethylaluminium und Dimethylaluminiumchlorid untersuchten. Während das NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur einen Peak zeigte, ließen sich bei -80°C in Toluol neben den drei Resonanzlinien für die endständigen und verbrückten Methylgruppen im dimeren Trimethylaluminium sowie für die endständigen Methylgruppen von dimerem Dimethylaluminiumchlorid zwei weitere Peaks geringer Intensität beobachten, die den endständigen sowie der verbrückten Methylgruppe im "gemischten" Komplex 48 zugeordnet werden. Komplex 48 ist somit nur in geringem Maß an folgendem Gleichgewicht beteiligt.

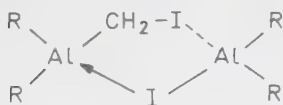


Der Elektronenmangel-Komplex 50 und der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex 49 sind also thermodynamisch stabiler als Komplex 48 mit unterschiedlich gebundenen "Brücken". Da jedoch nur Komplex 44 zu einem at-Komplex 51 führt, der die von HOBERG ⁶³ gefundene Produktverteilung von Propan : Pentan = 2 : 1 im System Tributylaluminium und Iodmethyl-diethylaluminium zu erklären vermag, wird für die Homologisierung der Reaktionsweg des Schemas IX angenommen.

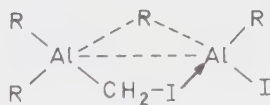
Schema IX.



Die vorstehende bildliche Darstellung lehnt sich an HOBERG⁶³ an, ist aber in den Details nicht verbindlich. Fest steht wohl nur, daß es des anionischen Al-Komplexes für die nucleophile Substitution am Carbenoid-Kohlenstoff bedarf. Vermutlich ist man bei der Methylenierung von Olefinen weniger stark an die Komplexe 44 und 51 als reaktive Species gebunden. Der möglicherweise in größerer Konzentration auftretende Komplex 45 könnte dazu geeignet sein.



52



53

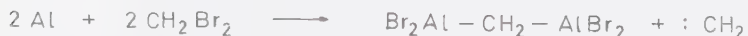
Daß die Homologisierung zugunsten der Methylenierung in Anwesenheit von Olefinen stark unterdrückt wird, mag einen weiteren Grund haben. Während ein Gemisch von Triethylaluminium und Iodmethyl-diethylaluminium 95 % Propan lieferte, tritt im Iodmethyl-diethylaluminium allein nur zu 50 % Homologi-

sierung auf ⁶³, da sich dann Komplex 52 gebildet hat, der nach HOBERG ⁶³ nicht mehr zur Homologisierung befähigt sein soll. Falls diese Argumentation richtig ist, sollte Iodmethyl-diethylaluminium durch Diethyl-aluminiumiodid unter Bildung von 52 stabilisiert werden können. Eine äquimolare Mischung von Iodmethyl-diethylaluminium und Diethylaluminiumiodid in Toluol enthielt nach Erwärmen auf +20°C noch alle Iodmethyl-Gruppen, was HOBERG ⁶³ durch rasche Hydrolyse und Bestimmung des Methyliodids nachweisen konnte, während ohne Zusatz von Diethylaluminiumiodid das Carbenoid oberhalb -10°C zerfällt. Offensichtlich tritt der isomere Komplex 53, der zur Homologisierung befähigt sein sollte, praktisch nicht auf, zumindest nicht bei tiefer Temperatur.

Läßt sich die Homologisierung im System Iodmethyl-diethylaluminium/Triethylaluminium in Gegenwart von Cyclohexen vollständig unterdrücken? Dazu bedarf es weiterer Versuche.

C. Bis(dibromaluminium)methan und Benzophenon

ORT und MOTTUS ¹¹⁶ erhielten 1973 aus Aluminiumgrieß mit Methylenbromid (1 : 3) in quantitativer Ausbeute $\text{Br}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlBr}_2$ gemäß



Als Nebenprodukte wurden Ethylen, Cyclopropan, Methylbromid und 1,2-Dibromethan identifiziert. Die entsprechende Chlor-

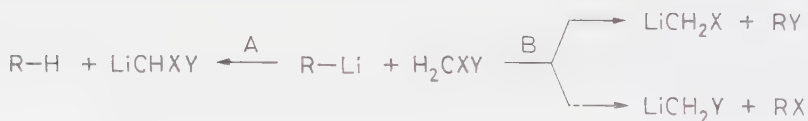
verbindung, nämlich Bis(dichloraluminium)methan, war schon von LEHMKUHL und SCHÄFER ¹¹⁷ aus Aluminiumgrieß und Methylenchlorid (1 : 3.4) in guten Ausbeuten dargestellt worden. Weiterhin wurde auch über ein Bis(dialkylaluminium)methan ⁶³ berichtet.

Entsprechend der Reaktionsfähigkeit von Bis(iodmagnesium)methan und Bis(iodzink)methan sollte auch Bis(dibromaluminium)methan zur Überführung von Aldehyden und Ketonen in Olefine befähigt sein. Als ich Bis(dibromaluminium)methan mit Benzophenon in Dibrommethan als Solvens umsetzte, fand ich zu ca. 15 % 1,1-Diphenylethylen, das durch gaschromatographischen Vergleich identifiziert wurde.

IV. LITHIUMCARBENOIDE AUS ALKYLITHIUM MIT GEMINALEN DIHALOGEN- ALKANEN

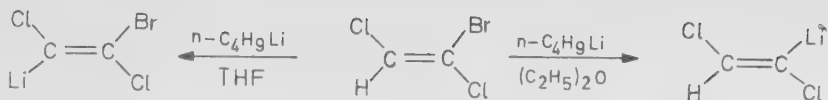
A. Bisherige Befunde

Aufgrund der höheren Basizität von Alkylolithium, verglichen mit Dialkylzink, kann die Reaktion mit Dihalogenmethanen auf zwei Wegen A und B erfolgen. Die Metallierung (Reaktionsweg A) führt unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs zum Dihalogenmethylolithium und dessen Folgeprodukten. Beim Halogen-Lithium-Austausch (Reaktionsweg B) bleibt dagegen die Methylengruppe intakt. Sind die Halogene X und Y ungleich, so können zwei verschiedene Halogenmethyl-lithium-Verbindungen entstehen.

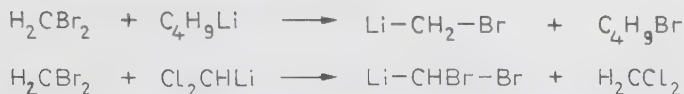


Methylenchlorid reagiert mit Alkylolithium fast ausschließlich nach Weg A; diese von CLOSS und CLOSS¹⁷ untersuchte Reaktion bietet den besten Weg zu Chlorcyclopropanen aus Olefinen. Bei Bromchlormethan tritt der Reaktionsweg A in den Hintergrund. Über Metallierung bzw. Halogen-Metall-Austausch entscheiden neben der Art des Dihalogenalkans auch die Basizität des Lösungsmittels (Schema X) sowie die Natur der Alkylolithium-Verbindungen (Schema XI).

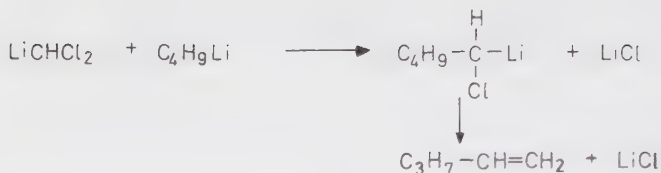
Schema X.



Schema XI.



1959 erhielten MILLER und KIM ¹² bei der Methylenierung von Cyclohexen mit dem System Methylenbromid/Methylolithium in Diethylether 14 % Norcaran. Dieser Befund wurde von anderer Seite nur qualitativ bestätigt, in der Ausbeute aber angezweifelt ¹¹⁸. KIRMSE und v. WEDEL ²⁴ fanden als Hauptprodukt aus Methylenbromid und Methylolithium in Diethylether Methylbromid (5 %), Ethylbromid (48 %) und n-Propylbromid (13 %). Eine ähnliche Kettenverlängerung hatten ZIEGLER und GELLERT ²³ bereits bei der Reaktion von n-Butyllithium mit Dimethylether beobachtet. Die Entstehung der homologen n-Alkane deuteten die Autoren mit dem intermediären Auftreten von Methoxymethylolithium. Ein Homologisierungsschritt erklärt auch die von CLOSS ¹¹⁹ beobachtete Bildung von 82 % 1-Penten bei der Reaktion von Butyllithium und Methylenchlorid.



Die Reaktion von Dibrommethan und Bromchlormethan mit Alkyl-lithium wurde von FRIEDMAN, HONOUR und BERGER ²⁶ sowie von BURGER und HUISGEN ²⁵ neu untersucht. Dabei erbrachte der Wechsel von Diethylether zu unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Hexan neben der homologen Reihe der Alkylbromide einen Anstieg der Methylenierungs-Ausbeute von null bis zu ca. 40 % (LiCH_2Cl). HUISGEN und BURGER ²⁵ wiesen durch Carboxylierung nach, daß der schrittweise Einbau der Methylengruppe bei der Homologisierung auf der Stufe der Lithiumalkyle stattfindet. Da die Ausbeute sowie die Verteilung der homologen Alkylhalogenide von der Stationärkonzentration an Alkylolithium unabhängig ist, deuteten beide Arbeitsgruppen ^{25, 26} dieses Ergebnis damit, daß die Homologisierung von Alkylolithium mit dem Lithiumcarbenoid im Alkylolithium-Aggregat stattfinden müsse. Bekanntlich liegt n-Butyllithium in aliphatischen wie aromatischen Kohlenwasserstoffen hexamer, in Diethylether tetramer vor ¹²⁰.

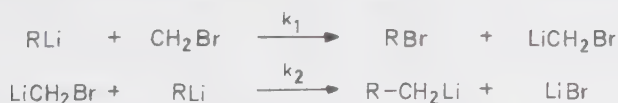
HUISGEN und BURGER ²⁵ zeigten weiterhin, daß Homologisierung und Methylenierung über nicht konkurrierende Reaktionswege,

d.h. über zwei kinetisch voneinander unabhängige Zwischenstufen ablaufen, da die Ausbeute an homologen Alkylbromiden nicht von der Cyclohexen-Konzentration abhing. Für die Homologisierung wurde das mit Butyllithium komplexierte Brommethyl-lithium, für die Methylenierung der Alkene das aus dem Aggregat dissoziierte, freie Brommethyl-lithium verantwortlich gemacht ²⁵.

B. n-Butyllithium und Dihalogenmethan

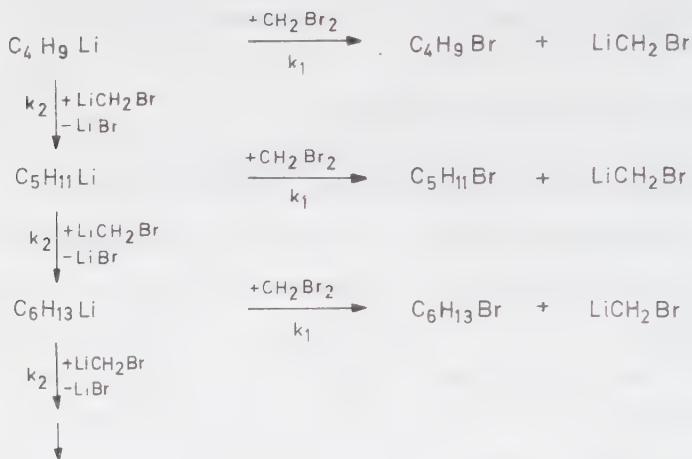
1. Analyse der Homologensequenz mit einem Reaktionsmodell

Die sowohl von der Butyllithium- (beim Zutropfen von Dihalogenmethan zu Butyllithium hohe, bei inverser Arbeitsweise niedrige Stationärkonzentration) als auch von der Cyclohexen-Konzentration unabhängige Verteilung der homologen Alkylhalogenide zwingt zu der Annahme, daß der Verbrauch des Lithiumcarbenoids in der Homologisierung des Alkylolithiums sehr rasch ist, verglichen mit der Erzeugung des LiCH_2Br , d.i. $k_2 \gg k_1$ im folgenden Schema.



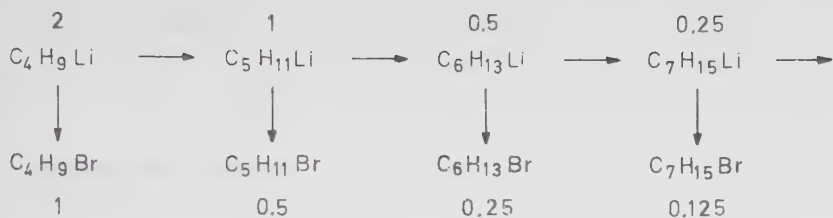
Verfolgt man mit dieser Prämisse $k_2 \gg k_1$ den Materialfluß, dann erkennt man leicht, daß zum Aufbau eines Moleküls Pentyllithium zwei Moleküle Butyllithium erforderlich sind, eines für die Erzeugung des LiCH_2Br , das zweite für dessen Weiterreaktion in der Homologisierung. Das Pentyllithium beteiligt sich an der Carbe-

noidbildung und wird selbst zum Hexyllithium homologisiert. Macht man die vereinfachende Annahme, daß k_1 und k_2 von der Kettenlänge des R unabhängig sind, dann ergibt sich eine Verminderung des Materialflusses auf die Hälfte bei jedem Homologisierungsschritt.

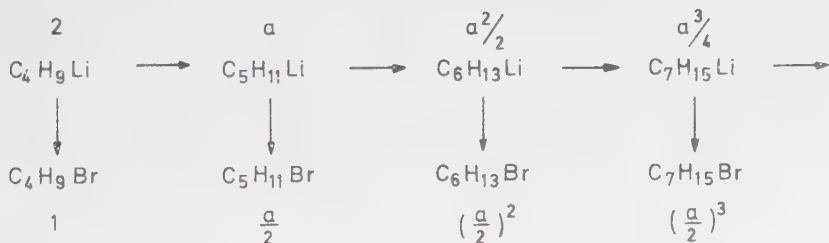


Würde es keinerlei Nebenreaktion geben, sollten sich die gebildeten Mengen an Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptylbromid usf. wie 1 : 0.5 : 0.25 : 0.125 usf. verhalten. Wenn man die Konzentration des eingesetzten Butyllithiums - Dibrommethan soll immer im Überschuß vorhanden sein - mit 2 gleichsetzt, dann läuft das Gesetz, mit dem die RBr-Ausbeuten abnehmen, auf die gegen 2 konvergierende Potenzreihe hinaus ²⁵:

$$2 = \left(\frac{1}{2}\right)^0 + \left(\frac{1}{2}\right)^1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$



In Wirklichkeit tritt das Lithiumcarbenoid nicht vollständig in die Homologisierung ein; ca. 15 % zerfallen bzw. werden in Anwesenheit von Cyclohexen für die (nichtkonkurrierende) Methylenierung verbraucht. BURGER⁸⁷ trug diesem Verlust an LiCH_2Br auf jeder Reaktionsstufe mit folgendem Schema Rechnung, in welchem a der Homologisierungsanteil (0.85 im vorliegenden Fall) bedeutet.

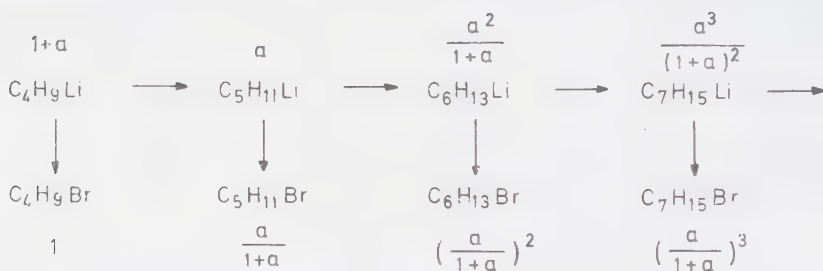


Ein Fehler des vorstehenden Schemas ist leicht erkennbar. Von den Butylresten der mit 2 gleichgesetzten Anfangskonzentration des $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ kommen nur $(1 + a)$ Äquivalente auf der nächsten Stufe an, nämlich $1 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + a \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Li}$. Es gilt nämlich für $0 \leq a \leq 1$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a}{2}\right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - \left(\frac{a}{2}\right)^n}{1 - \frac{a}{2}} = \frac{2}{2-a}$$

Bei einem Homologisierungsanteil von $a = 0.85$ würde das einen Verlust von 13 % des eingesetzten Butyls (C_4H_9Li) bedeuten. Die gegen 100 % gehende experimentelle Erfassung von Butyl in RBr lehrt, daß dieser Rest nicht in die Nebenreaktionen einbezogen wird. Tatsächlich stimmen die mit obigem Modell von BURGER berechneten Alkylbromid-Sequenzen nicht gut mit den experimentellen überein ⁸⁷.

Schema XII.



In Wirklichkeit wird nur das $LiCH_2Br$, nicht aber das eingeführte Butyl, vom Verlust auf jeder Reaktionsstufe betroffen (Schema XII). Pro mol gebildeten Butylbromids wird 1 mol $LiCH_2Br$ gebildet, von dem a mol für die Homologisierung genutzt und $(1 - a)$ mol in Nebenreaktionen wandern. Analoges gilt für alle Stufen der Reaktionskette; für jedes Glied gilt



Um zu 1 mol Butyllithium und a mol Pentyllithium zu gelangen, muß man von (1 + a) mol Butyllithium ausgehen. a mol Pentyllithium verteilen sich wieder im Verhältnis 1 : a auf die Bildung von Pentyllithium und Hexyllithium. Es muß also gelten:

$$\frac{\text{Pentyllithium}}{\text{Butyllithium}} = \frac{a}{1 + a} = \frac{\text{Pentylbromid}}{\text{Butylbromid}}$$

Pro mol Butyllithium entsteht also über Pentyllithium $a/(1 + a)$ mol Pentyllithium. Dieselbe Überlegung für die weiteren Schritte führt zu der im Schema XII angegebenen Progression. Die Alkylbromid-Ausbeuten entsprechen einer geometrischen Reihe mit der Summe

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a}{1+a} \right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - \left(\frac{a}{1+a} \right)^n}{1 - \left(\frac{a}{1+a} \right)} = 1 + a$$

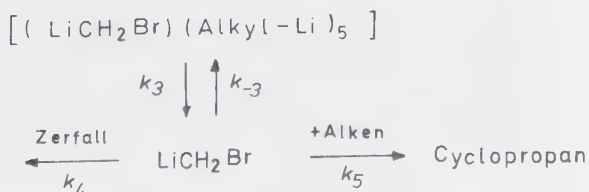
Setzt man die Ausgangskonzentration (1 + a) mit $[\text{RLi}]_0$ gleich, ergibt sich folgende Beziehung zur Ausbeute des aus n Homologisierungsschritten hervorgehenden Alkylbromids:

$$[\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{Br}] = [\text{RLi}]_0 \cdot \frac{a^n}{(1 + a)^{n+1}} \quad (14)$$

Welche Strukturen ordnet man den beiden Carbenoid-Species zu? In die Wurtz-Reaktion aus Butyllithium und Butylbromid in Kohlenwasserstoffen geht das hexamere $(C_4H_9Li)_6$ ein ¹²¹. Die Annahme liegt nahe, daß gleiches für Halogen-Metall-Austausch zwischen Butyllithium und Dihalogenmethan gilt. Dies würde bedeuten, daß das $LiCH_2Hal$ unmittelbar im Alkylolithium-Aggregat entsteht und dort das Alkylolithium in räumlicher Nähe für die Homologisierung vorfindet. HUISGEN und BURGER ²⁵ schlugen daher das Assoziat als Reaktionsort für die Homologisierung vor, z.B.



Lithiumorganyle erfahren im Aggregat eine erhebliche Stabilisierung; dies gilt auch für das Lithiumcarbenoid. Dissoziiert das Material aus dem Aggregat, dann unterliegt das monomere $LiCH_2Hal$ raschem Zerfall. Aus der Nicht-Konkurrenz von Methylenierung und Homologisierung schlossen HUISGEN und BURGER ²⁵, daß auch die Wechselwirkung mit dem Olefin auf der Monomeren-Stufe stattfindet. Findet das monomere $LiCH_2Hal$ keine Olefin-Molekel, so zerfällt es, ohne eine größere Chance zu haben, in das Aggregat zurückzukehren. Im Rahmen dieses Modells



muß gelten $k_5 > k_4 > k_3 > k_{-3}$

Die Entwicklung der geometrischen Reihe für die Alkylbromid-Ausbeuten hatte zwar eine kinetische Prämisse: $k_1 \ll k_2$; die Entwicklung basierte dann ausschließlich auf stöchiometrischen Erwägungen. Es wäre nun verlockend, nicht nur diese Progression, sondern das gesamte Reaktionsmodell mit den beiden Lithiumcarbenoid-Species in ein konsistentes System von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen zu bringen. Dieses Ziel wurde angesichts der Komplexität des Systems nicht erreicht; der Verlust wiegt nicht schwer, da Bildung und Reaktionen der Lithiumcarbenoide derzeit ohnehin nicht für kinetische Messungen geeignet sind.

2. Kapillarchromatographische Analyse der Homologisierungsprodukte in Pentan und Diethylether

Falls Schema XII das Reaktionsgeschehen im System Butyllithium/Dihalogenmethan richtig erfaßt, sollte ein bestimmter Homologisierungsgrad α die Berechnung der Verteilung der Produkte gestatten. Um die Präzision der kapillarchromatographischen Analyse der Alkylbromide in den Systemen n-Butyllithium/Dibrommethan bzw. Bromchlormethan zu erhöhen, wurden zuerst mit künstlichen Gemischen die Flächenfaktoren der Alkylbromide gegenüber dem Standard bestimmt. Mit diesen Flächenfaktoren wurden nun die Alkylbromide in einer Probe der Reaktionslösung bestimmt und in einem künstlichen Gemisch zu simulieren versucht. Des- sen Gaschromatogramm stimmte zunächst noch nicht befriedigend mit dem der Reaktionslösung überein, wofür die sehr unterschiedlichen Konzentrationen der homologen Alkylbromide ver-

antwortlich sind. Mit einem zweiten künstlichen Gemisch wurde annähernd Kongruenz der Gaschromatogramme erzielt; dieses zweite Gemisch lieferte verbesserte Flächenfaktoren, die bereits auf die unterschiedlichen Quantitäten Rücksicht nehmen.

Auf diese Weise ermittelte ich die Ausbeuten an Alkylbromiden bei der Umsetzung des Dibrommethans mit Butyllithium (Tab. 34), wobei überraschenderweise weder der Übergang von Pentan zu Diethylether noch die Senkung der Temperatur von 0°C auf -70°C die Zahlenwerte nennenswert verändern. Obwohl FRIEDMAN et al.²⁶ Dibrommethan und Butyllithium im Verhältnis 0.9 einsetzten, bei meinen Versuchen aber dieses Verhältnis 3.4 betrug (bzw. 2.3 in Tab. 35), beobachtete man dieselbe Verteilung der homologen Alkylbromide (Tab. 34 und 35).

Der "Homologisierungsgrad" a wurde im Rahmen des Schemas XII definiert als $k_2/(k_2 + k_3)$, d.i. also der Anteil des Lithiumcarbenoids, der im Sinne der Homologisierung genutzt wird. Mit $a = 0.89$ erzielte ich eine ausgezeichnete Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Homologensequenz, wenn die Ausbeuten der Einzelglieder mit Gl. (14) erfaßt wurden. Aus dieser Übereinstimmung folgt, daß dieses Reaktionsmodell des Schemas XII mit seinen Randbedingungen zur Beschreibung geeignet ist, nicht aber etwa, daß das Modell "richtig" ist. Im Rahmen des Modells ist k_3 die irreversible Dissoziation des Brommethyllithiums aus dem Aggregat. Es nimmt Wunder, daß a weder von der Temperatur abhängig ist noch beim Übergang

Tab. 34. Zutropfen von 21 (110) mmol n-Butyllithium zu 72 (100) mmol Dibrommethan in 40 (50) ml Solvens.
KGC-Analyse; alle Ausbeuten in % Butyl. Zahlen in Klammern: FRIEDMAN et al.²⁶.

Produkt	Pentan		Heptan	Diethylether	berechnet a = 0.89
	bei 0°C	bei -70°C	bei -60°C	bei -70°C	
Butyl- bromid	48	50		53	53
Pentyl- bromid	25	25	(27)	24	25
Hexyl- bromid	11	12	(14)	12	12
Heptyl- bromid	5.0	5.4		5.8	5.5
Octyl- bromid	2.2	2.4		2.9	2.6
Nonyl- bromid	0.9	1.0		1.3	1.2
Material- bilanz	92	96		99	99

von Pentan zu Diethylether eine Änderung erfährt, obwohl ja sogar der Assoziationsgrad des Butyllithiums in den beiden Solventen verschieden ist. Sehr charakteristisch ist auch, daß der Homologisierungsgrad a vom Verhältnis Dibrommethan/Butyllithium - 3.4 in Tab. 34 und 2.3 in Tab. 35 - in erster Näherung unabhängig ist. Der Unterschied von a = 0.89 und 0.85 liegt möglicherweise schon im Rahmen der Fehlergrenze.

Tab. 35. Zutropfen von 21 mmol n-Butyllithium zu 50 mmol Dibrommethan und 50 mmol Cyclohexen in 30 ml Solvens bei -60°C. KGC-Analyse.

Produkt	Pentan		Diethylether		ber. mit a = 0.85 % Butyl
	% Butyl	% BrCH ₂ Li	% Butyl	% BrCH ₂ Li	
Butyl- bromid	52		56		54
Pentyl- bromid	23	23	22	22	25
Hexyl- bromid	10	20	10	20	11
Heptyl- bromid	4.7	14	5.1	15	5.2
Octyl- bromid	2.2	8.8	2.8	11	2.4
Nor- caran		8.8			
Material- bilanz	92	75	96	68	98

Die Bildung von 9 % Norcaran in Gegenwart von Cyclohexen ist nicht mit verminderter Nutzung des Lithiumcarbenoids für die Homologisierung verbunden. Die Konstanz des Homologisierungsgrads a unterstreicht die obenerwähnte Nicht-Konkurrenz.

Der Wechsel von Dibrommethan (Tab. 34) zu Bromchlormethan (Tab. 36) in der Reaktion mit n-Butyllithium verringert den Homologisierungsgrad α von 0.89 auf 0.65. Neben den Alkylbromiden entstehen bei dieser Reaktion auch 7 % Alkylchloride ⁸⁷ ; man erhält eine ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Ausbeuten, wenn man für jedes Homologe die Summe Bromid + Chlorid betrachtet (mittlere Spalte der Tab. 36).

Tab. 36. Zutropfen von 21 (11) mmol n-Butyllithium zu 75 (20) mmol Bromchlormethan in 40 (15) ml Pentan bei -70° (-50°) C. KGC-Analyse. Eingeklammerte Werte von BURGER ⁸⁷. Alle Angaben in % Butyl.

Produkt	Bromide	Bromide + Chloride	Bromide + Chloride
			berechnet mit $\alpha = 0.65$
Butylbromid	55 (53)	59	60
Pentylbromid	23 (25)	25	24
Hexylbromid	9.1 (9.6)	9.8	9.4
Heptylbromid	3.6 (3.5)	3.9	3.7
Octylbromid	1.3 (1.2)	1.4	1.5
Material- bilanz	92	99	99

Oben wurde der "Homologisierungsgrad" α als Partitionskoeffizient einer Hochenergie-Zwischenstufe aufgefaßt gemäß

$$a = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$$

wobei k_2 die Konstante der Homologisierung im Aggregat und k_3 die Geschwindigkeit der Dissoziation des LiCH_2Hal aus dem Aggregat bedeuten; nur der dissoziierte Anteil wandert in Methylenierung und Zerfall. Man erhält für

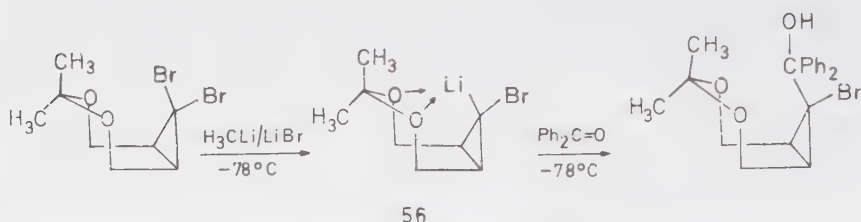
$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{a}{1-a}$$

folgende Verhältnisse: 2 für n-Butyllithium und Bromchlormethan und 8 für n-Butyllithium und Dibrommethan. Vermutlich ist der k_2 -Wert für die Homologisierung mittels LiCH_2Br größer als für die mit LiCH_2Cl ; vielleicht hängt dies damit zusammen, daß das Bromid-ion nucleofuger als Chlorid-ion ist.

3. Zum Mechanismus von Homologisierung und Methylenierung

Beim Halogen-Metall-Austausch zwischen n-Butyllithium und Bromchlormethan in Tetrahydrofuran enthaltenden Lösungsmittelgemischen wiesen KÖBRICH und FISCHER ^{43c} Chlormethylithium bis zu 7.5 % durch Carboxylierung nach; in Anwesenheit von Cyclohexen entstand aber kein Norcaran. Beim Versuch 3,4-Dihydro-2-H-pyran mit Bromchlormethan und n-Butyllithium in n-Pentan zu methylenieren, fand BURGER ⁸⁷ ebenfalls kein 2-Oxa-norcaran. Durch die Koordination mit dem Sauerstoff des Enolethers wird das Carbenoid offenbar stabilisiert, so daß es die Befähigung zur

Methylenierung einbüßt. Während Lithiumcarbenoide bei der Methylenierung leicht elektrophilen Charakter haben, beobachteten TAYLOR und CHANEY¹²² bei dem innermolekular mit Sauerstoff komplexierten 56 eine Umstimmung zu nucleophil, wie die Umsetzung mit Benzophenon lehrt.



Während LiCH_2Hal in Diethylether Cyclohexen nicht zu methylenieren vermag (Tab. 35), wird dagegen die Homologisierung in Diethylether als Lösungsmittel nicht beeinträchtigt. Dies kann als weiterer Hinweis gewertet werden, daß diese Reaktion im Komplex stattfindet. Die Unabhängigkeit der Homologen-Ausbeute von der Stationärkonzentration an Butyllithium erlaubt den Schluß^{25, 26}, daß die Homologisierungs-Konstante k_2 umso viel rascher ist als k_1 für den Halogen-Metall-Austausch; dies spricht dafür, daß die für die Homologisierung benötigten at-Komplexe bzw. Elektronenmangel-Komplexe im Aggregat aus Alkyl-lithium und Lithiumcarbenoid schon vorgebildet sind.

KOCHI et al.¹²³ schlossen aus ESR-Untersuchungen, daß die Methylgruppen im Methyllithium sich auf den Flächen eines Tetraeders befinden, dessen Ecken von den Lithiumatomen des Methyllithiums besetzt sind. Zu präzisen Aussagen verhilft auch

die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie. Dank der ^{13}C - ^7Li -Kopplung wurde die Bindungsbeziehung der Lithium-Atome zu jeweils drei Methylgruppen entdeckt ¹²⁴, ¹²⁵. Dieselbe Struktur des Methyl-lithiums wurde auch im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt ¹²⁶.

Für die Methylenierung soll nach BURGER und HUISGEN ²⁵ das monomere Lithiumcarbenoid, aus dem Butyllithium-Aggregat dissoziiert, verantwortlich sein. Mit der Nichtkonkurrenz von Homologisierung und Methylenierung ist eine Gleichgewichtsbeziehung zwischen dem mit Butyllithium komplexierten und freien Carbenoid nicht vereinbar. Die Annahme, daß das monomere LiCH_2Hal rasch reagiert oder zerfällt, trägt der fehlenden Rückkehr in das metallorganische Assoziat Rechnung.

Zweckmäßig sollte man nicht von fehlender, sondern von geringfügiger Rückkehr des monomeren LiCH_2Hal in das Aggregat sprechen. BURGER ⁸⁷ fand eine Abnahme der homologen Alkylbromide von 59 % auf 53 %, wenn die Cyclohexen-Konzentration von 0 bis 2.8 M stieg; diese Abnahme ist allerdings viel kleiner als die Zunahme des Norcarans von 0 auf 39 %. Ich benutzte Cyclohexen als Solvens für die Umsetzung von Butyllithium mit Bromchlormethan (Tab. 37) und gelangte auch dabei nicht über 39 % Norcaran hinaus. Die Ausbeute an Pentyl- bis Octylbromid sank auf 45 %; ein Homologisierungsgrad $a = 0.49$, verglichen mit $a = 0.65$ ohne Cyclohexen (Tab. 36), führt in Tab. 37 zur Übereinstimmung von berechneten und gefundenen

Tab. 37. Reaktion von 21 mmol n-Butyllithium mit 75 mmol Brom-chlormethan in 40 ml (395 mmol) Cyclohexen bei -70°C ; KGC-Analyse.

Produkt	% Butyl		% LiCH_2Cl
	gefunden	berechnet mit $a = 0.49$	
Butylbromid	66	67	
Pentylbromid	23	22	23
Hexylbromid	6.6	7.3	13.2
Heptylbromid	2.0	2.4	6
Octylbromid	0.6	0.8	2.4
Norcaran			39
Materialbilanz	98	99	84

Alkylbromid-Mengen. Dieses Absinken des Homologisierungsgrades legt nahe, daß in Abwesenheit von Cyclohexen doch ein Teil des monomeren LiCH_2Hal in das Aggregat zurückkehrt.

Was passiert mit dem monomeren LiCH_2Hal , das nicht sein Methylen auf Cyclohexen überträgt und nicht in das Alkylolithium-Assoziat zurückkehrt? Trotz sorgfältiger Suche fand ich nach der Reaktion von n-Butyllithium und Dibrommethan kein CH-Insertionsprodukt, das einen Hinweis auf die Bildung freien Methylenes böte; es wurden Ethylen und wenig 1,2-Dibrommethan (Tab. 38) gefunden, das letztere wahrscheinlich nach folgender Gleichung gebildet:



Tab. 38. Zerfallsprodukte der Reaktion von 21 mmol n-Butyllithium mit 72 mmol Dibrommethan in 40 ml Solvens;
KGC-Analyse; alle Ausbeuten in % LiCH_2Br .

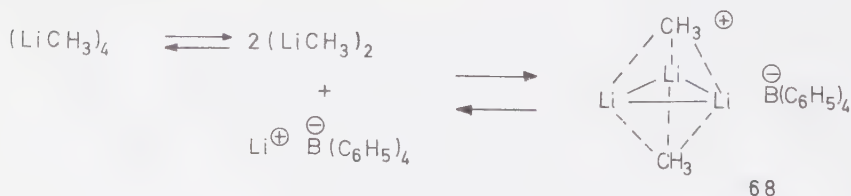
Produkt	Diethylether bei -70°C	Pentan bei -70°C	Pentan 0°C
Ethylen	14	8	nicht bestimmt
1,2-Dibrommethan	0.1	1,2	
Homologe Bromide (Tab. 1)	83.5	79.8	75.3

Da der Homologisierungsgang a bei dieser Reaktion 0.89 (Tab. 34) beträgt, könnten beim Zerfall maximal 5.5 % Ethylen ($\cong 11\%$ LiCH_2Br) entstehen, was experimentell zumindest für Diethylether als Solvens bestätigt wurde.

Angesichts der sehr kleinen Konzentration des monomeren LiCH_2Br ist eine Ethylenbildung aus zwei solchen Molekülen oder aus einem monomeren und einem mit Alkylolithium komplexierten LiCH_2Br relativ unwahrscheinlich. Dagegen wäre eine Reaktion von zwei LiCH_2Br innerhalb ein und desselben Aggregats, also z.B. in

$[(\text{LiCH}_2\text{Br})_2(\text{BuLi})_4]$, sehr wohl möglich; die Überlegungen, die S. 62 über die Ethylenbildung aus zwei $\text{zn-CH}_2\text{-Hal}$ im at-Komplex angestellt wurden, lassen sich sinngemäß auf das Lithiumcarbenoid übertragen.

Man müßte annehmen, daß der Austausch von LiCH_2Br -Einheiten zwischen Alkylolithium-Aggregaten rasch erfolgt und bis zum Ausmaß von 5 % mit der homologisierenden Aktivität des LiCH_2Br innerhalb des Aggregats konkurrieren kann. Aus den oben geschilderten Gründen darf dieser Austausch nicht über das monomere LiCH_2Br stattfinden, sondern muß in größeren Aggregat-Bruchstücken oder synchron in beiden Richtungen zwischen zwei Aggregaten erfolgen. Für den kernresonanzspektroskopisch verfolgbaren Li/Li-Austausch zwischen tert.-Butyllithium und Trimethylsilyllithium in Cyclopentan soll die Zerlegung des tetrameren tert.-Butyllithiums in zwei dimere Untereinheiten geschwindigkeitsbestimmend sein ¹²⁷. Analog wechseln im System Methylolithium/Lithiumtetraphenylborat die Lithium-Atome ihre Plätze über die Zwischenstationen eines Methylolithium-Dimeren und dessen Li^+ -Assoziat (68) ¹²⁸.

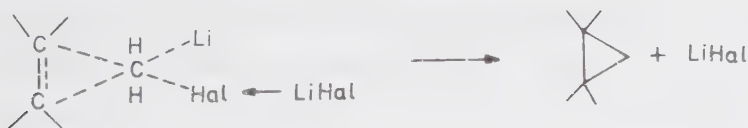


Auch andere Faktoren lehren, daß in Lösungen von Alkyl-, Alkenyl- und Aryl-lithium die Monomer-Stationärkonzentration durchweg verschwindend gering ist ¹²⁹.



57

Auch bei der Methylenierung von Alkenen durch monomeres Lithiumcarbenoid wird man nicht mit dem Stadium 57 rechnen dürfen, dessen zinkorganisches Gegenstück widerlegt wurde. In 57 ist das Lithium vom Chloratom etwa doppelt so weit entfernt, wie es dem Bindungsabstand entspricht ¹³⁰. Es liegt nahe, wie bei der Methylenierung mit Zinkcarbenoid eine zweite Lithiumspecies für die Bindung des freigesetzten $\text{Hal}^\ominus$ zu engagieren; in der zweiten Species könnte Alkylolithium oder Lithiumhalogenid vorliegen. Der letztere Chemismus, mit 58 bildlich wiedergegeben, wurde schon von HEROLD und GASPAR ¹³⁰ bevorzugt.

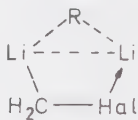


58

Ist nur ein Lithiumcarbenoid an der Methylenierung beteiligt oder liegen mehrere Species vor, die sich in der Reaktivität unterscheiden? Die Versuche von FRIEDMAN, HONOUR und BERGER ²⁶ sprechen für das letztere. So verringert sich die Konkurrenzkonstante von Isobutylen/Cyclohexen gegenüber dem Lithiumcarbenoid aus Butyllithium und Bromchlormethan von 1.81 auf 0.71 bei inverser Zugabeweise (20 mmol H_2CClBr wurden zu einem Gemisch von 60 mmol n-Butyllithium und je 50 mmol des Olefins

zugetropft). Im Fall von Dibrommethan brachte diese inverse Zugabe für dasselbe Olefinpaar gar eine Abnahme der Konkurrenzkonstante von 3.48 auf 0.37.

Wie unterscheiden sich diese Methylenierungen mit Lithiumcarbenoiden? Man kommt zu einem anderen Übergangszustand, wenn man in 58 als $\text{Hal}^{\ominus}$ -Acceptor nicht LiHal , sondern Alkylolithium vorsieht. Gerade einen solchen Wechsel sollte man für "normale" und "inverse" Zugabeweise erwarten. Ob dies zu Unterschieden der Konkurrenzkonstante um den Faktor 10 führen kann, sei dahingestellt.



59

Das Lithiumcarbenoid und das als $\text{Hal}^{\ominus}$ -Acceptor dienende Alkylolithium brauchen nicht kinetisch unabhängig sein. Der binäre Komplex 59, als Bruchstück aus der Dissoziation eines größeren Aggregats hervorgehend, könnte die Doppelrolle bei der Olefin-Methylenierung übernehmen. Vielleicht hat man vor allem bei höherer Alken-Konzentration mit der Beteiligung von 59 zu rechnen. Dabei würde nämlich der Homologisierung ein Carbenoid-Anteil entrissen, welcher der Methylenierung zugute käme. Möglicherweise ist das oben erwähnte Absinken des Homologisierungsgrades α von 0.65 ohne Cyclohexen (Tab. 36) auf 0.49 in Cyclohexen als Solvens (Tab. 37) so zu erklären.

Beim Arbeiten in verdünnter Alken-Lösung spricht nichts gegen ein methylenierendes Carbenoid bzw. einen Typ von Aktivierungskonfiguration, vor allem, solange man das Dihalogengmethan und Alken vorlegt und das Alkylolithium zutropft. BURGER⁸⁷ bediente sich dieser Arbeitsweise und fand für das aus n-Butyllithium oder tert.-Butyllithium mit dem entsprechenden Dihalogengmethan dargestellte Carbenoid stets dieselbe Konkurrenzkonstante. Die Natur des Alkyls spielt keine Rolle; der Alkylrest im Übergangszustand braucht nicht mehr vorhanden zu sein.

4. Berechnung der Norcaran-Ausbeute in Abhängigkeit von der Cyclohexen-Konzentration

Als Zerfallsprodukte des Lithiumcarbenoids wurden oben Ethylen und Ethylenbromid, aber nicht in der erwarteten Menge, gefunden. Entstehungsweise und -ort für Ethylen im Reaktionsmodell sind noch unklar, wie vorstehend geschildert. Versuchsweise sei angenommen, daß der Zerfall als kinetisch erster Ordnung in Lithiumcarbenoid (C) betrachtet werden kann. Korrekter: Die Norcaran-Bildung aus Cyclohexen und der Zerfall sollen beide die gleiche Reaktionsordnung bezüglich C besitzen, im einfachsten Fall 1.

$$\frac{d [\text{Zerfallsprodukte}]}{dt} = \frac{d Z}{d t} = k_4 C$$

$$\frac{d [\text{Norcaran}]}{d t} = k_5 \cdot C \cdot [\text{Cyclohexen}]$$

$$Z + [\text{Norcaran}] = (1 - a) A_0$$

$$\frac{[\text{Norcaran}]}{Z + [\text{Norcaran}]} = \frac{[\text{Norcaran}]}{(1 - a) A_0} = \frac{k_5 [\text{Cyclohexen}]}{k_4 + k_5 [\text{Cyclohexen}]}$$

$$\frac{[\text{Norcaran}]}{A_0} = (1 - a) \frac{[\text{Cyclohexen}]}{\frac{k_4}{k_5} + [\text{Cyclohexen}]} \quad (15)$$

BURGER ⁸⁷ hat im System Butyllithium + Bromchlormethan in Hexan bei -50°C die Norcaran-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Cyclohexen-Konzentration ermittelt (Tab. 39). Die Homologisierungsgrade a , gleichbedeutend mit den Ausbeuten an homologen Alkylbromiden in % LiCH_2Cl , schwanken zwischen 0.60 und 0.53; vermutlich überlagert sich den Fehlerschwankungen ein reeller Gang zu niedrigeren Werten; vgl. die Diskussion auf S. 169 über eine teilweise Rückkehr des in der Methylenierung nicht verbrauchten Lithiumcarbenoids in die Homologisierung.

Eine leidliche numerische Beziehung zwischen Cyclohexen- und Norcaran-Konzentration ergibt sich auf der Basis von Gl. (15), wenn man für $k_4/k_5 = 0.45$ einsetzt. Die RG-Konstante k_5 für

die Methylenierung ist also doppelt so groß wie die für den Zerfall (k_4) des Carbenoids.

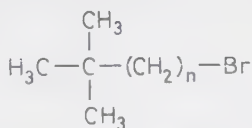
Tab. 39. Interpretation der Norcaran-Ausbeuten aus Butyllithium und Bromchlormethan in Hexan bei -50°C in Abhängigkeit von (Cyclohexen)₀ mit Hilfe von Gl. (15).

Cyclohexen mmol	mol/l	% Methylenierung		% Homologisierung
		gef.	ber. mit $k_4/k_5 = 0.45$	
0	0	0	0	59 (a = 0.59)
4.1	0.27	15	15	60 (a = 0.60)
20.7	1.38	34	32	58 (a = 0.58)
41.4	2.76	39	40	53 (a = 0.53)

C. tert.-Butyllithium und Bromchlormethan

1. Homologisierung

Analog n-Butyllithium reagiert auch tert.-Butyllithium mit Bromchlormethan zu den homologen verzweigten Alkylbromiden
60²⁵.



60

Neben Norcaran wies ich die ersten vier Glieder der Homologen-

sequenz durch Misch-Gaschromatographie mit den unabhängig synthetisierten Alkylbromiden 60, $n = 0 - 3$ nach.

Tab. 40. Zutropfen von 10.4 mmol tert.-Butyllithium zu 27 mmol Bromchlormethan (1 : 2.6) in 25 ml Pentan bei -50°C ; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% tert.-Butyl		% LiCH ₂ Br
		ber. mit	gef.	
		b = 0.285 und a = 0.63		
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr}$	7.8	75	78	
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2\text{Br}$	1.4	14	14	14
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0.54	5.2	5.3	10
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	0.18	1.7	2.0	5.4
Materialbilanz	9.9	96	99	29

Die Verteilung der Alkylbromide der Tab. 40 läßt sich nicht mit dem aus Schema XII entwickelten Homologisierungsgrad a korrelieren. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die Annahme gleicher Reaktivität für alle im Reaktionsverlauf auftretenden Alkylolithium-Verbindungen im Fall von tert.-Butyllithium und Lithiumcarbenoid nicht zutrifft. Die primären Alkylolithium-Verbindungen dürften sich in ihrer Reaktivität von den tertiären stark unterscheiden. Für die Produktverteilung der Alkylbromide muß man verschiedene Homologisierungsgrade, b für tert.-Butyllithium und a für die dann folgenden primären Al-

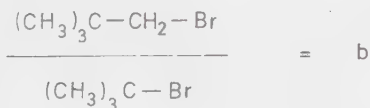
kyllithium-Verbindungen, erwarten, wobei a jedoch mit dem Wert aus der Reaktion von n-Butyllithium mit Bromchlormethan identisch sein könnte.

Nachfolgend wird die Verteilung der Alkylbromide nach Schema XIII berechnet, wobei der neue "Homologisierungsgrad" b für die tert.-Alkylolithium-Verbindung als Partitionskoeffizient einer Hochenergie-Zwischenstufe aufgefaßt wird gemäß

$$b = \frac{k_7}{k_7 + k_8}$$

Voraussetzung dafür ist, daß der Verbrauch des Lithiumcarbenoids rasch ist, verglichen mit seiner Erzeugung. Dabei bedeuten k_7 die Konstante der Homologisierung im Aggregat und k_8 die Geschwindigkeit der Dissoziation des LiCH_2Hal aus dem tert.-Butyllithium-Aggregat; nur der dissoziierte Anteil wandert in Methylenierung und Zerfall.

Da pro mol gebildeten tert.-Butylbromids 1 mol LiCH_2Br entsteht, von dem b mol für die Homologisierung genutzt werden und $(1 - b)$ mol in Nebenreaktionen wandern, gilt:



Um zu 1 mol tert.-Butylbromid und b mol 2,2-Dimethylpropyllithium zu gelangen, muß man von $(1 + b)$ mol tert.-Butyllithium ausgehen. b mol 2,2-Dimethylpropyllithium verteilen sich

nun mit dem für primäre Alkylolithium-Verbindungen definierten Verhältnis 1 : a auf die Bildung von 2,2-Dimethylpropylbromid und 3,3-Dimethylbutyllithium. Es muß also gelten:



$$\frac{(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{Li}}{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}} = a$$

Daraus folgt für

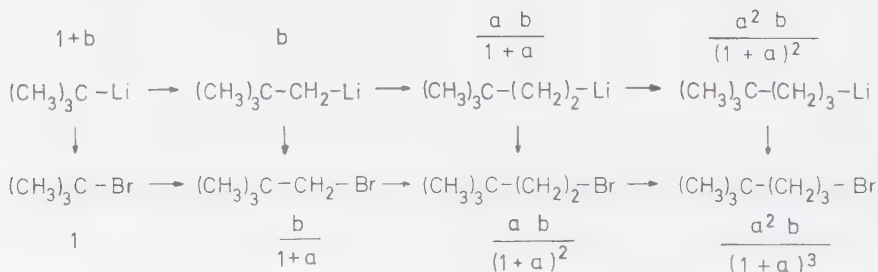
$$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} = \frac{b}{1+a}$$

und für

$$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{Li} = \frac{a b}{1+a}$$

Da auf allen weiteren Stufen der Reaktionskette nur primäre Alkylolithium-Verbindungen auftreten, führen dieselben Überlegungen für die weiteren Schritte zu der im Schema XIII angegebenen Progression.

Schema XIII.



Die Alkylbromid-Ausbeuten entsprechen einer geometrischen Reihe mit der Summe:

$$1 + \frac{b}{1+a} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a}{1+a} \right)^n = 1 + \frac{b}{1+a} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - \left(\frac{a}{1+a} \right)^n}{1 - \left(\frac{a}{1+a} \right)}$$

$$= 1 + b$$

Setzt man die Ausgangskonzentration an tert.-Butyllithium mit $1 + b$ gleich, ergibt sich folgende Beziehung zur Ausbeute des aus n Homologisierungsschritten hervorgehenden n -Alkylbromids für $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$:

$$[\text{R}(\text{CH}_2)_n \text{Br}] = [\text{RLi}]_0 \cdot \frac{b \cdot a^n}{(1+b)(1+a)^{n+1}}$$

Die Ausbeute an tert.-Butylbromid ist:

$$[\text{RBr}] = [\text{RLi}]_0 \cdot \frac{1}{1+b}$$

Die mit $a = 0.63$ und $b = 0.285$ berechnete Verteilung der Homologisierungsprodukte stimmt mit der experimentell ermittelten überein. Derselbe Homologisierungsgrad ($a = 0.65$) wurde für die Reaktion von n -Butyllithium mit Bromchlormethan gefunden (Tab. 36). Der kleine b -Wert lehrt, daß tert.-Butyllithium 2,3mal langsamer von LiCH_2Cl homologisiert wird als n -Butyllithium. Auch im einleitenden Schritt tritt ein Unterschied

auf: Während "Butyllithium" mit Bromchlormethan n-Alkylbromid und n-Alkylchlorid im 10 : 1-Verhältnis lieferte ⁸⁷, entstand mit tert.-Butyllithium ausschließlich tert.-Butylbromid ⁸⁷.

2. Nichtkonkurrenz von Methylenierung und Homologisierung

Auch mit tert.-Butyllithium und Dihalogenmethan finden Homologisierung und Methylenierung über zwei kinetisch voneinander unabhängige Zwischenstufen statt (Tab. 41). Dies war zu erwarten, da die Carbenoid-Species, aggregiert und dissoziiert, die gleichen sind. Gemäß Definition von b sollte 1 - b das aus dem Aggregat dissoziierende monomere LiCH_2Cl sein. Die geringen Methylenierungs-Ausbeuten wecken Zweifel daran. Möglicherweise unterliegt das LiCH_2Cl anderweitigen Reaktionen im tert.-Butyllithium-Aggregat. Die tert.-Butyl-Bilanzen betragen 96 - 99 % in Tab. 40.

Tab. 41. Zutropfen von 10.4 mmol tert.-Butyllithium zu 27 mmol Bromchlormethan in Gegenwart von Cyclohexen in Pentan bei -50°C ; Gesamtvolumen: 25 ml

Cyclohexen M	Methylenierung % LiCH_2Cl	Homologisierung % LiCH_2Cl
0	0	29
0.196	7.9	29
1.96	13	26

D. Phenyllithium und Bromchlormethan in Diethylether und Pentan

WITTIG und WITT ¹³¹ isolierten 1941 bei der Reaktion von 0.1 mol Phenyllithium mit 0.1 mol Dibrommethan in Diethylether bei -70°C 27 % Brombenzol, 25 % Benzylbromid und 19 % 1,2-Diphenylethan. Ich untersuchte die Reaktion von Phenyllithium und Bromchlormethan in Diethylether (Tab. 42) und Pentan (Tab. 43) auf ihre Ergiebigkeit als Quelle für Lithiumcarbenoid.

Tab. 42. Zugabe von 16 mmol Phenyllithium zu 223 mmol Bromchlormethan und 99 mmol Cyclohexen (1 : 14 : 6.3) in 40 ml Diethylether bei -55°C. Homogene Reaktion; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% Phenyl	% LiCH ₂ Cl
Brombenzol	5.2	33	
Benzylbromid	2.7	17	17
2-Phenylethylbromid	1.5	9.4	19
3-Phenylpropylbromid	0.074	0.5	1.5
Biphenyl	0.065	0.8	
1,2-Diphenylethan	0.8	10	10
Norcaran	0.22		1.4
Materialbilanz		71	49

Tab. 43. Zutropfen von 145 mmol Bromchlormethan zu 26 mmol Phenyllithium und 100 mmol Cyclohexen (1 : 5.7 : 3.8) in 30 ml Pentan bei -40°C . Heterogene Reaktion; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% Phenyl	% LiCH_2Cl
Brombenzol	8.2	32	
Benzylbromid	1.4	5.4	5.4
2-Phenylethylbromid	0.6	2.3	4.6
3-Phenylpropylbromid	0.005	0.02	0.06
Biphenyl	0.25	1.9	
1,2-Diphenylethan	4.8	37	37
Norcaran	1.0		3.8
Materialbilanz		79	51

In beiden Solventien bleibt die Brombenzol-Ausbeute hinter der Erwartung von $\geq 50\%$ zurück. Das Phenyllithium muß also noch in andere Reaktionen als den Halogen-Metall-Austausch mit CH_2BrCl und die Homologisierung zum Benzylolithium eintreten. Eine weitere Beobachtung bezieht sich auf den steilen Abfall in der Ausbeute der homologen Bromide, der sich in beiden Lösungsmitteln zwischen 2-Phenylethylbromid und 3-Phenylpropylbromid vollzieht. Auch dem ersten Homologisierungsschritt scheint in Pentan eine Störreaktion zu folgen. Während in

Diethylether - der Erwartung entsprechend - etwa halb soviel Benzylbromid wie Brombenzol auftritt, gelangte man in Pentan (Tab. 43) nur zu 5.4 % Benzylbromid, verglichen mit 32 % Brombenzol.

Als neue Produkte traten Biphenyl und 1,2-Diphenylethan auf, das letztere zu 10 % in Ether und zu 37 % in Pentan. Es liegt nahe, die Bildung des 1,2-Diphenylethans mit dem Fehlbetrag an 3-Phenylpropylbromid in Zusammenhang zu bringen, jedoch ist es mir nicht klar, welche Folgereaktion des 2-Phenylethyllithiums an die Stelle der Homoclogisierung tritt. Oder erleidet das 3-Phenylpropylbromid eine Veränderung vor oder nach der Aufarbeitung? Hier sind sicherlich weitere Versuche erforderlich.

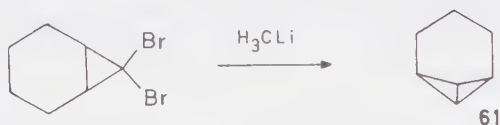
In Pentan, nicht aber in Diethylether, könnte die Wurtz-Reaktion des Benzylbromids mit Benzyllithium, zu 1,2-Diphenylethan führend, eine Störreaktion bilden. Bekanntlich erfolgt diese Wurtz-Reaktion



besonders rasch. CIDNP-Untersuchungen ¹³² lassen dabei am Auftreten von Radikalen keinen Zweifel; ob in Haupt- oder Nebenreaktion sei dahingestellt.

E. Alkylolithium und 2,2-Dibrompropan

KIRMSE und v. WEDEL ²⁴ fanden 1963 bei der Reaktion von Methyl-lithium sowohl mit 2,2-Dibrombutan als auch mit 2,2-Bromchlorbutan in siedendem Diethylether dasselbe Isomerenverhältnis von cis- und trans-2-Buten; die Autoren deuteten diesen Befund mit dem Auftreten von Ethylmethylcarben in beiden Reaktionen. Daß die Bildung von Carbenen aus Metallcarbenoiden durch Temperaturerhöhung gefördert wird, konnten SZEIMIES und SCHLOSSER ¹³³ demonstrieren. So erhöhte sich die Ausbeute des überbrückten Bicyclobutan-Derivats (61) von 20 auf 60 %, wenn man die Temperatur von -70°C auf 0°C steigerte.



Um die Chance zu vergrößern, höhersubstituierte Carbenoide nachzuweisen, war daher das Arbeiten bei tiefen Temperaturen (-40°C bis -70°C) angezeigt.

1. n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan

a) Natur der Produkte

Die Reaktion von n-Butyllithium mit 2,2-Dibrompropan lieferte in Gegenwart von Cyclohexen in 10-proz. Ausbeute das 7,7-Dimethylnorcaran (62), das isoliert wurde. Das NMR-Spektrum

(Abb. 27) zeigt bei $\tau = 9.07$ für die beiden Methylgruppen ein Singulett; dies ist Zufall, da die Methylgruppen nicht äquivalent sind. Die Cyclopropan-Protonen liegen im Bereich von $\tau = 9.33$ bis $\tau = 9.55$.

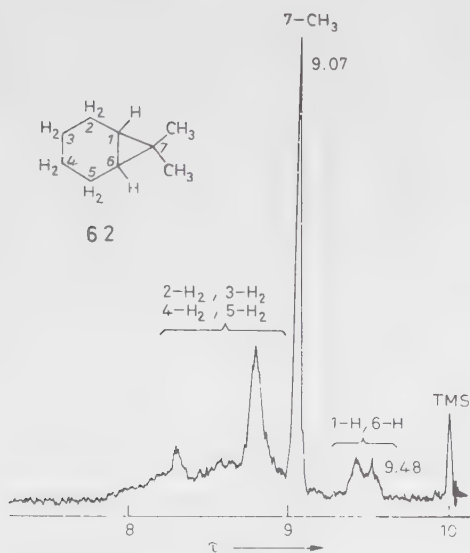


Abb. 27. ^1H -NMR-Spektrum des 7,7-Dimethylnorcarans (62) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Neben diesem Methylenierungsprodukt zeigt das Gaschromatogramm eine Folge von Signalen, von denen die intensivsten identifiziert wurden. Wie erwartet, findet auch in diesem System neben der Methylenierung eine Homologisierung statt. Neben n-Butylbromid wurde als erstes Homologes 2-Brom-2-methylhexan (63) durch Vergleich der NMR-Spektren und der Gaschromatogramme

mit der authentischen Substanz gesichert (Abb. 28 und 29); allerdings gelang die Reinisolierung aus dem Reaktionsprodukt nicht. Das Vergleichspräparat wurde aus 2-Methylhexan-2-ol und Phosphor(III)bromid ^{134} bereitet.

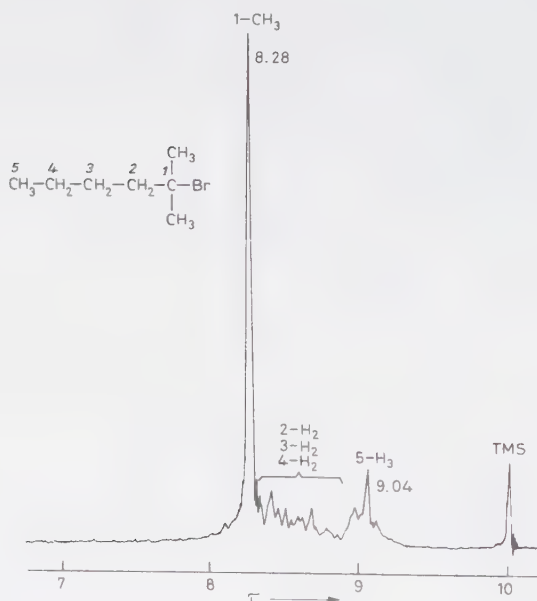
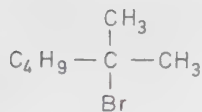


Abb. 28. ^1H -NMR-Spektrum von synthetischem 2-Brom-2-methylhexan in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

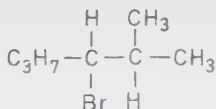
Neben dem 2-Brom-2-methylhexan (63) traten im Gaschromatogramm zwei weitere Signale mit ähnlichen Retentionszeiten auf, die gemeinsam mit 63 durch präparative GC isoliert wurden. Das

NMR-Spektrum (Abb. 29) des Gemisches der drei Bromide zeigt für 2-Brom-2-methylhexan (63) ein Singulett bei $\tau = 8.28$ für die beiden Methylgruppen am Brom-tragenden Kohlenstoffatom. 3-Brom-2-methylhexan (64), das ebenfalls gaschromatographisch mit einer authentischen Probe mischidentifiziert wurde, weist bei $\tau = 5.97$ ein Multiplett für das Proton an C-3 auf. Das dritte Isomere könnte das 1-Brom-2-methylhexan (65) sein; es zeigt nämlich für die beiden Protonen am C-1 ein Dublett bei $\tau = 6.55$.

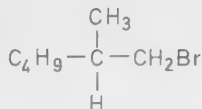
Eine weitere Bestätigung für die Identität der drei Isomeren



63



64



65

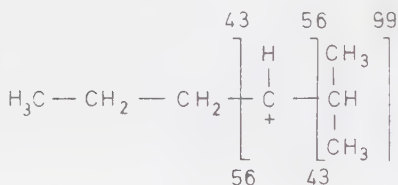
- insbesondere für 65 - erbrachte die Kopplung des Kapillar-chromatographen mit dem Massenspektrometer; im KGC wurde eine Trennung der drei isomeren Bromide erreicht. Nach CORNU und MASSOT¹³⁵ ist der Molekularpeak für Alkylbromide von geringer Intensität. Den charakteristischen (M-Br)-Peak weisen die Massenspektren aller drei Alkylbromide ($m/e = 99$) auf (Tab. 44, 45 und 46). Eine massenspektrometrische Datensammlung^{135, 136} über Alkylbromide belegte, daß die Kohlenstoffkette jeweils an ihren Verzweigungspunkten gecrackt wird. Dies zeigen auch die Massenspektren (MS) des durch KGC und NMR gesicherten 64 (Tab. 44) und 63 (Tab. 46). Die intensivsten Peaks (100 %) treten für die aus dem Bruch an der Verzweigungsstelle der Alkylketten hervorgehenden Alkyl-Reste auf: $m/e = 56$ für

3-Brom-2-methylhexan (64, Tab. 44) und $m/e = 57$ für 2-Brom-2-methylhexan (63, Tab. 46).

Das MS (Tab. 45) des dritten Bromids belegt nun mit seinem stärksten Massenpeak $m/e = 57$, daß eine der Alkylgruppen ein Butylrest ist wie auch bei 63 (Tab. 46). Zusammen mit dem NMR-Dublett bei $\tau = 6.55$, das auf $\text{CH-CH}_2\text{Br}$ weist, ergibt sich für das dritte Bromid zwangsläufig Formel 65.

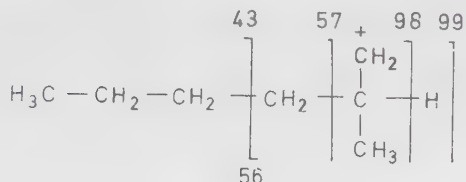
Tab. 44. Massenspektrum von 3-Brom-2-methylhexan (64).

m/e	99	98	85	83	70	69	57	56	55	43	41
%	56	8	25	12	8	20	44	100	36	68	48



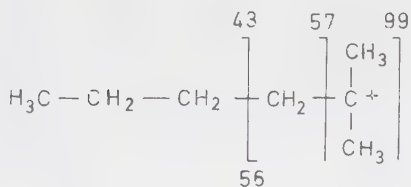
Tab. 45. Massenspektrum von 1-Brom-2-methylhexan (65).

m/e	99	98	85	83	71	70	69	57	56	43	41
%	45	34	11	6	28	11	11	100	17	34	28



Tab. 46. Massenspektrum von 2-Brom-2-methylhexan (63).

m/e	99	83	69	57	56	55	43	41
%	54	11	18	100	21	25	54	36



Der Nachweis des 1-Brom-3,3,2-trimethylheptan, beim zweiten Homologisierungsschritt erwartet, war noch schwieriger. Das noch nicht beschriebene Bromid wurde mit Phosphor(III)-bromid aus dem auf zwei Wegen dargestellten 3,3,2-Trimethylheptan-1-ol bereitet:

1. durch die Umsetzung von 2-Chlor-2-methylhexan mit Lithium und Addition der entstehenden lithiumorganischen Verbindung an Aceton,

2. aus α, α -Dimethylcapronsäuremethylester mit Methyllithium. Das NMR-Spektrum für 2-Brom-3,3,2-trimethylheptan zeigt für die Methylgruppen zwei Singulets bei $\tau = 8.95$ und $\tau = 8.20$ (Abb. 30); beide Präparate sind nicht rein.

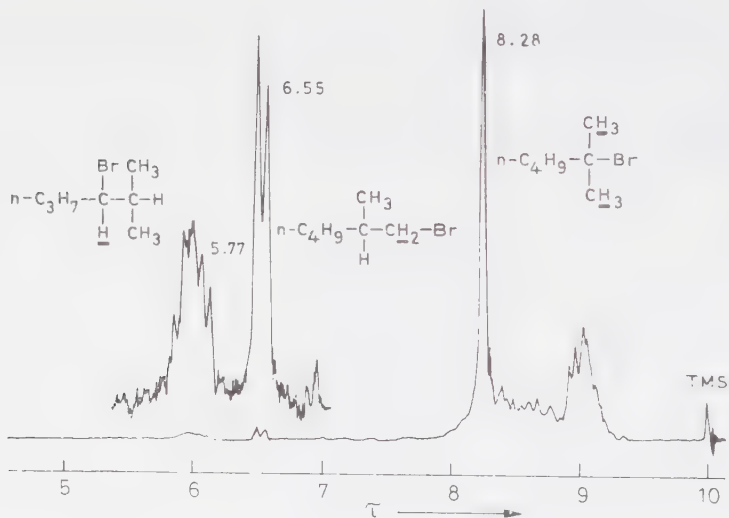


Abb. 29. ^1H -NMR-Spektrum des Substanzgemisches von 2-Brom-2-methylhexan, 1-Brom-2-methylhexan und 3-Brom-2-methylhexan in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Wegen des hohen Siedepunkts (extrapoliert: ca. 200°C) und der Neigung zur HBr-Abspaltung gelang es nicht, 2-Brom-3,3,2-trimethylheptan durch FGC zu reinigen und zu isolieren. Die Verbindung trat bei der Umsetzung von n-Butyllithium mit 2,2-Dibrompropan in Diethylether zu ca. 1 % auf, wurde durch fraktionierte Destillation bei 48 - 50°C/0.001 Torr angereichert und durch Vergleich des NMR-Spektrums mit dem der authentischen Substanz identifiziert (Abb. 30). Auch das Massenspektrum

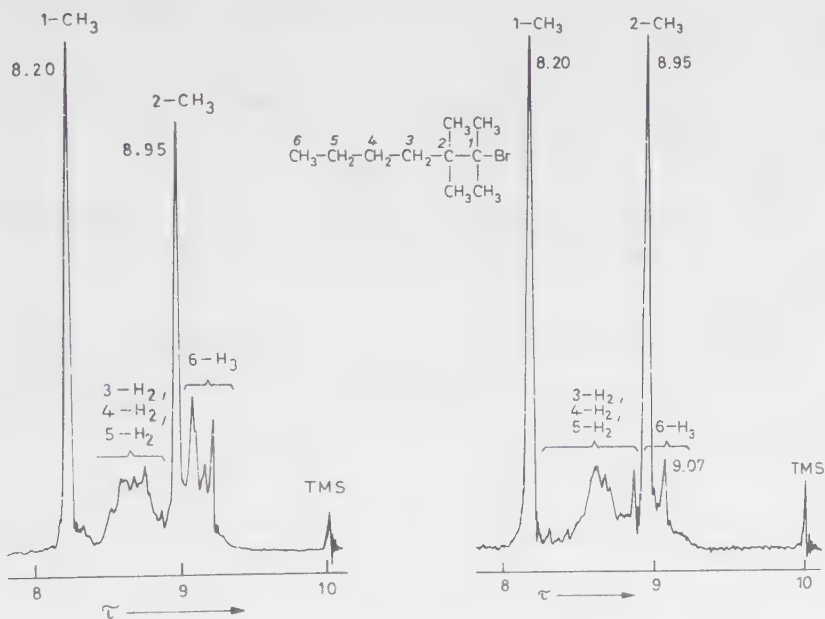
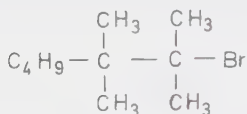
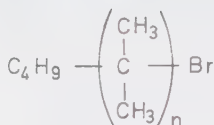


Abb. 30. ¹H-NMR-Spektren von 2-Brom-2,3,3-trimethyl-heptan (66) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard (links aus der Reaktion von n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan; rechts aus der Reaktion von 2,3,3-Trimethylheptan-2-ol und Phosphor(III)-bromid)

stützt die Identität (Tab. 47). Der (M-Br)-Peak tritt bei $m/e = 141$ mit einer Intensität von 25 % auf. Wiederum repräsentieren die intensivsten Peaks diejenigen Bruchstücke, die aus einer Spaltung an den Verzweigungspunkten der Kohlenstoffkette hervorgehen (Tab. 47). Die anderen Peaks mit geringer Intensität gehen durch Abspaltung von Wasserstoff aus diesen Bruchstücken hervor.



66

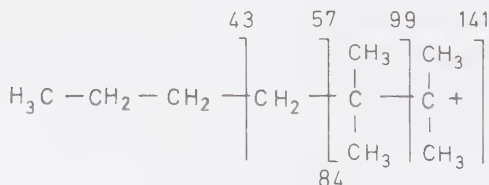


67

Weitere Homologisierungsprodukte 67, $n \geq 3$ wurden aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert.

Tab. 47. Massenspektrum von 2-Brom-3,3,2-trimethyl-heptan (66)
(aus der Reaktion von n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan isoliert).

m/e	141	99	98	97	85	84	83	71	69	57	55	43	41
%	25	20	25	13	29	29	33	25	26	100	29	39	25



b) Carboxylierung im System n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan

Carboxylierungsversuche erbrachten den Nachweis des Lithiumcarbenoids und der ersten Homologisierungsstufe. Unterbrach man die Reaktion von n-Butyllithium mit 2,2-Dibrompropan bei -40°C durch Zugabe von festem Kohlendioxid, so ließen sich im Reaktionsgemisch nach Veresterung mit Diazomethan qualitativ α -Brom-isobuttersäure-methylester und α, α -Dimethylcapronsäure-methylester in geringen Mengen im Gaschromatogramm mit authentischen Substanzen mischidentifizieren.

c) Materialbilanz und Lösungsmittelabhängigkeit

Quantitativ konnten die Produkte aus n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan aus dem sehr signalreichen Gaschromatogramm nur bis zum ersten homologen Alkylbromid bestimmt werden; die höheren Homologen sind nicht mehr flüchtig. Tab. 48 zeigt, daß die Erfassung der Butyl-gruppe in den bekannten Produkten nur zu 62, 67 bzw. 72 % erreicht wird. Das verbrauchte 2,2-Dibrompropan taucht nur zu 77 % in den Produkten auf (Fehlbilanz 23 %). Demzufolge ist auch die Materialbilanz für das Lithiumcarbenoid nicht vollständig.

Immerhin zeigen Tab. 48 und 49, daß die Bildung der ersten homologen Alkylbromide mit ca. 23 % unabhängig von der Methylenierungs-Ausbeute ist. Wie im System n-Butyllithium + Bromchlormethan konkurrieren also auch hier Methylenierung und Homologisierung nicht miteinander. Die maximale Ausbeute von 10 % 7,7-Dimethylnorcaran in Cyclohexen als Lösungsmittel ist recht bescheiden.

Tab. 48. Zugabe von 19 mmol n-Butyllithium zu 31 mmol 2,2-Dibrompropan (1 : 1.6) in 40 ml Solvens in Gegenwart von Cyclohexen; KGC-Analyse. % Carb = % LiC(CH₃)₂Br

Lösungsmittel	Cyclohexen		Pentan		Pentan	
Cyclohexen (mmol)	396		49		49	
Reaktionszeit (h)	4		6		21	
Temperatur	-70°C		-40°C		-40°C	
Produkt	mmol	% Butyl	% Carb	mmol	% Butyl	% Carb
n-Butylbromid	7.82	41		9.21	48	
2-Brom-2-methyl-hexan	2.12	11	11	2.47	13	13
3-Brom-2-methyl-hexan	1.63	8.6	8.6	1.81	9.5	9.5
1-Brom-2-methyl-hexan	0.18	1.0	1.0	0.30	1.6	1.6
7,7-Dimethyl-norcaran	1.93		10	1.05		5.5
Materialbilanz	11.8	62	31	13.8	72	30
					12.8	67
						27

Tab. 49. Alle Angaben in % $\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$; KGC-Analyse.

M	Cyclohexen (Äquiv.)	% Methylenierung	% Homologisierung
0	0	4.3	23
0.76	(2.6)	5.5	24
7.16	(20.8)	10	21

Wählt man als Solvens statt des Kohlenwasserstoffs nunmehr Diethylether oder Tetrahydrofuran, dann nimmt zwar die Erfassung der Butylgruppe in der Materialbilanz zu. Mit steigender Donoraktivität des Solvens sinkt die Ausbeute an Homologisierungsprodukten stark ab (Tab. 50). Das 2-Brom-2-lithiumpropan zerfällt in Propen (Tab. 52), so daß 84 bzw. 92 % des eingesetzten Butyllithiums in den Brom-Lithium-Austausch mit 2,2-Dibrompropan wandern.

Die geringere Bereitschaft des 2-Lithium-2-brompropans zur Homologisierung des n-Butyllithiums in basischen Solventien darf man vielleicht dem Aufbrechen der mit Alkyllithium komplexierten Carbenoid-Aggregate durch Ether-Moleküle zuschreiben, da das 2-Lithium-2-brompropan sterisch recht anspruchsvoll ist. Die Abhängigkeit des Aggregationsgrads des RLi von der Raumerfüllung des Alkyls ist bekannt ¹³⁷. In Alkanen sind Ethyllithium und n-Butyllithium hexamer, Isopropyllithium und tert.-Butyllithium tetramer und Methyllithium dimer. In Diethylether und Tetrahydrofuran sinkt der Aggregationsgrad für Ethyllithium

Tab. 50. Zugabe von 19 mmol n-Butyllithium zu 31 mmol 2,2-Dibrompropan (1 : 1.6) in 40 ml Solvens bei -70°C in Gegenwart von Cyclohexen; KGC-Analyse. Carb bedeutet $\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$.

Lösungsmittel	Tetrahydrofuran			Diethylether				
mmol Cyclohexen (ml)	49 (5)			49 (5)				
Reaktionszeit (h)	5			3				
Produkt	mmol		% Butyl	% Carb	mmol		% Butyl	% Carb
n-Butylbromid	16.0	84			17.4	92		
2-Brom-2-methyl-hexan	0.95	5.0	5.0		2.53	13	13	
3-Brom-2-methyl-hexan	0.12	0.6	0.6		0.55	2.9	2.9	
1-Brom-2-methyl-hexan	0.29	1.5	1.5		0.33	1.7	1.7	
7,7-Dimethyl-norcaran	0.21		1.1		2.49		13	
Materialbilanz	17.4	92	8.2		20.8	109	31	
2,2-Dibrompropan zurück	12.8				10.4			
Materialbilanz in (CH ₃) ₂ C	30.2				31.2			

Tab. 51. Zutropfen von 19 mmol n-Butyllithium zu 31 mmol 2,2-Dibrompropan (1 : 1.6) in 30 ml Diethylether und 30 ml (296 mmol) Cyclohexen bei -70°C; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% Butyl	% LiC(CH ₃) ₂ Br
n-Butylbromid	11.0	58	
2-Brom-2-methyl-hexan	1.20	6.3	6.3
3-Brom-2-methyl-hexan	0.33	1.7	1.7
1-Brom-2-methyl-hexan	0.22	1.2	1.2
7,7-Dimethyl-norcaran	4.32		23
Materialbilanz	12.8	67	32
2,2-Dibrompropan zurück	16.8		
Materialbilanz in (CH ₃) ₂ C	29.6		

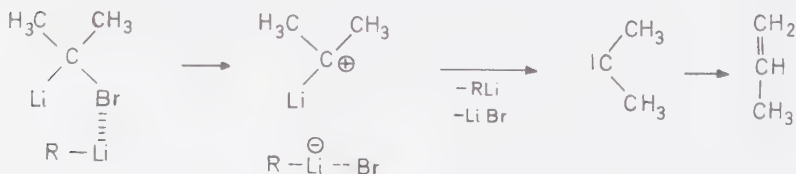
Tab. 52. Zugabe von 21 mmol n-Butyllithium zu 44.0 mmol 2,2-Dibrommethan (1 : 2) in 40 ml Diethylether bei -70°C; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% Butyl	% LiC(CH ₃) ₂ Br
n-Butylbromid	14.1	67	
2-Brom-2-methyl-hexan	4.20	20	20
3-Brom-2-methyl-hexan	0.83	3.9	3.9
1-Brom-2-methyl-hexan	0.36	1.7	1.7
Propen	11.6		55
Materialbilanz in (CH ₃) ₂ C		93	81

und n-Butyllithium von sechs auf vier. Andererseits hat das 2-Brom-2-lithiumpropan - im Gegensatz zu LiCH_2Hal - noch in Ethern die Fähigkeit, Cyclohexen zu methylenieren. Die Ausbeute an 7,7-Dimethyl-norcaran (62) beträgt 13 % in Diethylether und sinkt auf 1 % im besser solvatisierenden Tetrahydrofuran; 23 % 62 erhält man in einem 1 : 1-Gemisch aus Diethylether und Cyclohexen (Tab. 51), wobei jedoch die Homologisierungsausbeute abnimmt.

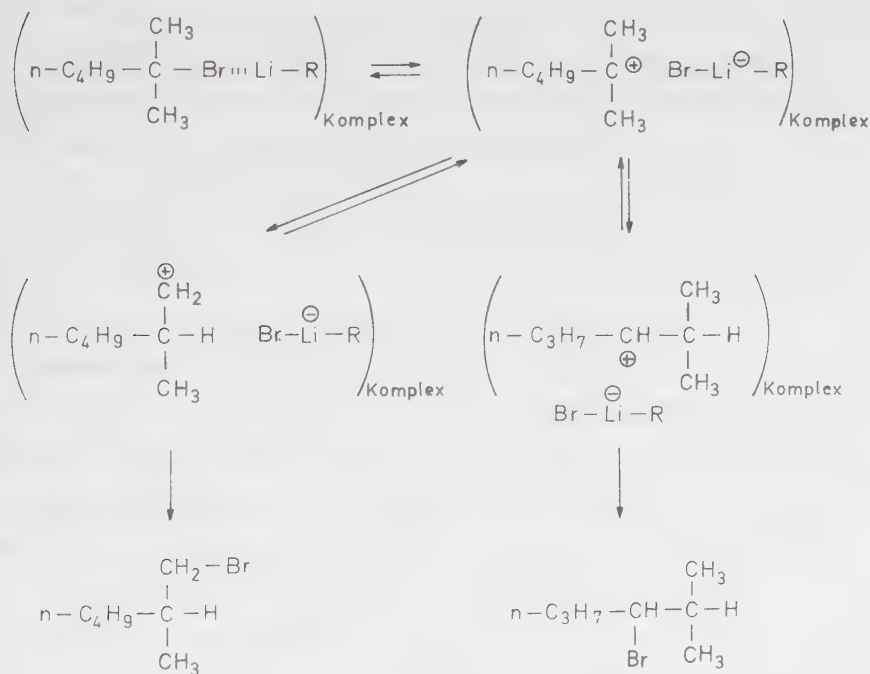
Bei Lithiummethylhalogeniden tritt als Zerfallsprodukt im wesentlichen Ethylen auf; BURGER ⁸⁷ fand 76 % davon im System Methylolithium + Diiodmethan. Beim Zerfall des 2-Lithium-2-brompropans entsteht zu 55 % 1-Propen (Tab. 52).

Die Bildung von Olefinen aus höheren Metallcarbenoiden wird gewöhnlich einem Zerfall in freies Carben und dessen Umlagerung unter H- oder Alkylverschiebung zugeschrieben, obwohl dies nicht denknotwendig ist. Im Einklang mit diesen Literaturbefunden nehme ich an, daß die Methylenierung des Cyclohexens von Lithiumcarbenoid geleistet wird, die Bildung des Propens aber über das freie Dimethylcarben erfolgt.



d) Zur Bildung der umgelagerten Brom-methyl-hexane

Wie aus den Tab. 48 und 50 zu ersehen, wurden im System n-Butyllithium + 2,2-Dibrompropan neben dem erwarteten ersten Homologen, dem 2-Brom-2-methyl-hexan (63) auch die Isomeren 64 und 65 gefunden, wobei diese letzteren beiden - verglichen mit Diethylether - in Pentan verstärkt auftraten.



Wie läßt sich diese Isomerisierung deuten? Handelt es sich hier um eine Carbonium-Umlagerung vom WAGNER-MEERWEIN-Typ? WINSTEIN et al. ¹³⁸ beobachteten, daß die elektrophile Katalyse der Alkyltosylat-Solvolyse durch Lithiumperchlorat mit

abnehmender Polarität des Solvens wirksamer wird.

Zur Klärung dieser Frage suchte ich daher, 63 mit Lithiumbromid in Pentan zu isomerisieren, da im System n-Butyllithium + 2,2-Dibrompropan diese Isomerisierung in Pentan zu einem höheren Prozentsatz stattfand als in Diethylether. Obwohl Lithiumbromid in Pentan nahezu unlöslich ist, besteht die Möglichkeit der Komplexbildung von Lithiumbromid mit Butyllithium. So fanden GLAZE und WEST ¹³⁹, daß sich bei der Reaktion von n-Butyllithium und Alkylhalogeniden in Kohlenwasserstoffen Lithiumhalogenid-Butyllithium-Komplexe abscheiden, deren Stöchiometrie je nach Reaktionsbedingungen variiert. BROWN ¹⁴⁰ und WAACK et al. ¹⁴¹ erhielten solche Komplexe auch in Diethylether.

Ich tropfte n-Butyllithium zu Ethylenbromid und 2-Brom-2-methylhexan (63) in Pentan. Das entstehende Lithiumbromid vermochte jedoch nicht, dieses Alkylbromid zu isomerisieren. Dennoch bleibt die Möglichkeit, daß das aus 2-Lithium-2-methylhexan mit 2,2-Dibrompropan sich bildende 63 im Alkylolithium-Aggregat mit Lithiumbromid wechselwirkt und dabei die Umlagerung erfährt. Die Isomerisierungsprodukte treten in Pentan verstärkt auf, verglichen mit Diethylether, da in letzterem die Elektrophilie der Lithiumverbindungen durch Solvatation vermindert wird. Gibt es experimentelle Beweise für eine Wechselwirkung der durch Halogen-Metall-Austausch erzeugten Alkylbromide mit Alkylolithium innerhalb des Alkylolithium-Komplexes? Obwohl ohne Zusammenhang mit Lithiumcarbenoiden, sei im folgenden Abschnitt von einem Beispiel die Rede.

e) Zur Wurtz-Reaktion von n-Butyllithium mit n-Butylbromid in Pentan

Wahrscheinlich ist aggregiertes Butyllithium für den Halogen-Metall-Austausch verantwortlich ¹²¹. Im System n-Butyllithium + Methylbromid (gem. Dibromalkan) stört die Weiterreaktion des entstehenden Lithiumcarbenoids mit dem Alkylolithium. Um die Reaktion des durch Halogen-Metall-Austausch entstehenden Alkylbromids mit dem im Komplex befindlichen Alkylolithium zu fördern, benutzte ich vic.-Dibromalkane, die mit Alkylolithium die entsprechenden Alkylbromide und Olefine liefern.

In der Reaktion von n-Butyllithium mit 1,2-Dibrommethan in Pentan bei -30°C beobachtete ich nach drei Stunden im Gaschromatogramm die Bildung von Oktan (6 % Butyl). Letzteres sollte durch Wurtz-Reaktion aus Butylbromid und Butyllithium entstanden sein. Die geringe Ausbeute ist wohl darauf zurückzuführen, daß n-Butyllithium im Komplex wesentlich rascher mit Ethylbromid als mit Butylbromid reagiert. Für das sterisch anspruchsvollere Tetramethylethylbromid sollte der Halogen-Metall-Austausch mit dem n-Butyllithium-Aggregat verlangsamt sein. Erwartungsgemäß fand ich nach Zutropfen von Butyllithium während 30 min zu Tetramethylethylbromid in Pentan bei -10°C die Oktan-Ausbeute auf 20 % des Butyls erhöht.

Der Einwand, daß Butylbromid auch außerhalb des Butyllithium-Aggregats mit letzterem Oktan bildet, ist schnell entkräftet.

Nach 90 Minuten trat bei der Reaktion von Butyllithium mit Butylbromid (1 : 1) in Pentan bei Raumtemperatur nur ca. 1 % Butyl zu Oktan zusammen. Dieser Befund steht im Einklang mit einer Halbwertszeit von 3 - 4 Tagen für diese Reaktion in Benzol ¹⁴² bei Raumtemperatur.

Wahrscheinlich vollzieht sich die Wurtz-Reaktion von Alkylolithium und Alkylbromiden unter obigen Bedingungen im Alkylolithium-Assoziat. Dieser Befund wird auch von anderen Arbeitskreisen bestätigt. Kinetische Studien ¹⁴³ der Wurtz-Reaktion zwischen Alkylolithium und Alkylhalogeniden zeigten für beide erste Reaktionsordnung; es reagiert also das intakte Alkylolithium-Assoziat mit dem Alkylhalogenid im Produkt-bestimmenden Schritt.

Auch für die Isomerisierung des tert.-Alkylbromids im Reaktionsgeschehen von Butyllithium + 2,2-Dibrompropan vermag möglicherweise im Komplex vorhandenes Alkylolithium oder LiBr als elektrophiler Katalysator zu wirken. Bei den primären Alkylbromiden im System Butyllithium + Dibrommethan kommt es wohl nicht zur Ionisation.

2. tert.-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether

Auch bei dieser Reaktion werden Homologisierungs- und Methylierungsprodukte in bescheidenen Mengen gebildet (Tab. 53). Auf die Identifizierung einer Vielzahl weiterer Produkte, die in geringen Mengen auftraten, wurde verzichtet. Das 2-Brom-2,3,3-trimethylbutan wurde mit einem authentischen Präparat identifiziert.

Tab. 53. Reaktion von 20 mmol tert.-Butyllithium mit 27 mmol 2,2-Dibrompropan und 96 mmol Cyclohexen in 10 ml Diethylether bei -70°C ; Hydrolyse nach 2.5 Stunden; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% tert.-Butyl	% $\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$
tert.-Butylbromid	12.5	63	
2-Brom-2,3,3-trimethyl-butan	0.03	1.5	1.5
7,7-Dimethyl-norcaran	2.07		10
Materialbilanz		65	11.5

3. Methyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether

Diese Reaktion lieferte neben Methylbromid als erstes Homologes tert.-Butylbromid und iso-Butylbromid im Verhältnis 1 : 1. tert.-Butylbromid ist das erwartete Produkt; das Isobutylbromid muß aus einer Umlagerung, ähnlich der oben für das System Butylbromid + 2,2-Dibrompropan beschriebenen, hervorgehen. In Gegenwart von 10 Äquivalenten Cyclohexen wurden ca. 10 % 7,7-Dimethyl-norcaran (62) erhalten. Das zweite Homologe, 2-Brom-2,3,3-trimethyl-butan, lag unter der Nachweisgrenze (1 %).

4. Phenyllithium und 2,2-Dibrompropan in Diethylether

Die Tab. 54 weist einen 44 %igen Fehlbetrag in der Phenyl-Bilanz und einen noch viel größeren in der Lithiumcarbenoid-Bilanz auf.

Schon der erste Homologisierungsschritt, der zum α -Brom-cumol führt, vollzieht sich mit geringer Ausbeute. Obwohl die Cyclohexen-Konzentration mit 6.58 M sehr groß war, wies man nur 14 % 7,7-Dimethyl-norcaran (62) nach. Die cursorische Untersuchung erlaubt keine weiteren Schlüsse.

Tab. 54. Reaktion von 20 mmol Phenyllithium mit 31 mmol 2,2-Dibrompropan und 395 mmol Cyclohexen in 15 ml Diethylether bei -50°C ; Hydrolyse nach 3 Stunden; KGC-Analyse.

Produkt	mmol	% Phenyl	% $\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$
Brombenzol	9.78	49	
-Brom-cumol	1.33	6.7	6.7
7,7-Dimethyl-norcaran	2.70		14
Materialbilanz	11.1	56	21

F. n-Butyllithium und 1,1-Dibrom-ethan

Das System Methyllithium + Diiodethan in Diethylether wurde 1967 von HATCH und GARDNER ¹⁴⁵ untersucht; endo- und exo-7-Methyl-norcaran entstanden im Verhältnis 1.4 : 1, allerdings in sehr geringer Ausbeute.

Bei der Methylenierung von Cyclohexen mit dem System Butyllithium + 1,1-Dibrom-ethan bei -75°C in Pentan fand ich 8 % der

stereoisomeren 7-Methylnorcarane (Tab. 55). Neben 2-Brom-hexan, dem ersten homologen Bromid, wurden endo- und exo-7-Methylnorcaran mit authentischem Material mischidentifiziert. Interessanterweise wurde dasselbe endo/exo-Verhältnis von 1.4 : 1 gefunden. Nicht genug damit; auch NISHIMURA, FURUKAWA und KAWABATA ⁴⁰ fanden bei der Reaktion von Diethylzink mit 1,1-Diiodethan in Gegenwart von Cyclohexen für 7-Methylnorcaran ebenfalls endo/exo-Verhältnisse wie 1.4 : 1. Es mag Zufall sein, daß drei verschiedene Metallcarbenoide das gleiche endo/exo-Verhältnis ergeben; es ist aber auch denkbar, daß freies Ethyliden von Cyclohexen abgefangen wird. Für das Auftreten von Insertionsprodukten des Carbens ergab sich kein Anhaltspunkt.

Tab. 55. Zutropfen von 23.6 mmol n-Butyllithium zu 50 mmol 1,1-Dibrom-ethan und 49 mmol Cyclohexen in 35 ml Pentan bei -75°C; Hydrolyse nach 15 Stunden.

Produkt	mmol	% Butyl	% LiCH(CH ₃)Br
n-Butylbromid	20.4	86	
2-Brom-hexan	3.64	15	15
exo-7-Methyl-norcaran	0.777		3.3
endo-7-Methyl-norcaran	1.08		4.6
Materialbilanz		101	23

Die ^1H -NMR-Spektren von endo- bzw. exo-7-Methyl-norcaran (Abb. 31) zeigen ein Dublett für die Methylprotonen bei $\tau = 9.04$ mit einer Kopplungskonstante von 4 bzw. 5 Hz. Die Cyclopropan-protonen treten als Multiplett bei $\tau = 9.22$ bzw. $\tau = 9.52$ auf.

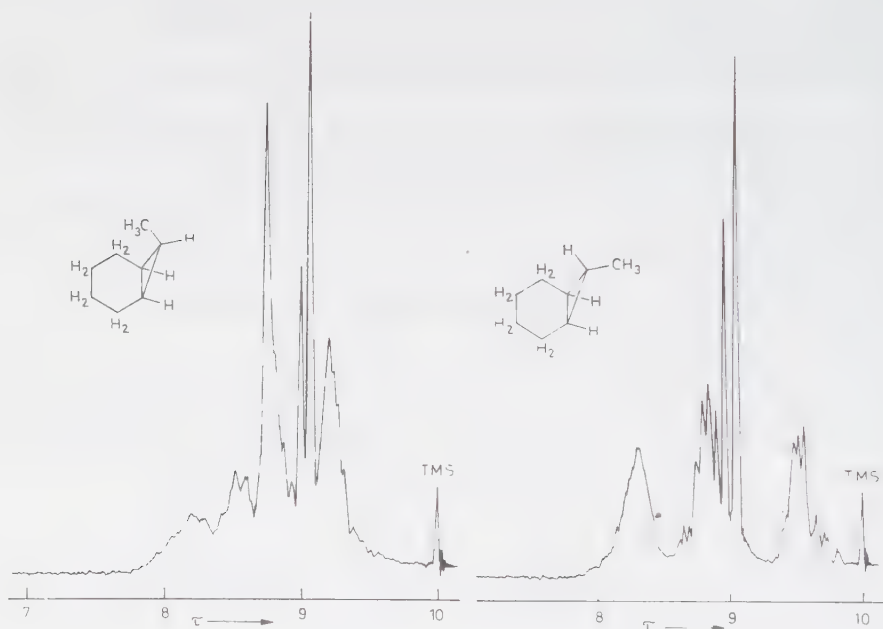


Abb. 31. ^1H -NMR-Spektrum von endo- (linke Abb.) bzw. exo-7-Methyl-norcaran (rechte Abb.) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Experimenteller Teil

V. ALLGEMEINES

1. Geräte zur Aufnahme von Spektren

Kernresonanzspektrometer A-60 und EM-360, Hersteller Varian;
alle τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen
Standard. Die Spektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, nach
erster Ordnung ausgewertet.

^{13}C -Kernresonanzspektrometer XL-100, Hersteller Varian.

IR-Spektrometer Modell 125, Hersteller Perkin Elmer.

IR-Spektrograph Modell III, Hersteller E. Leitz.

Massenspektrometer MS 902, Hersteller AEI, Manchester.

2. Gaschromatographie und kapillargaschromatographische Analyse

Geräte

Analytischer Gaschromatograph:

Fraktometer F 20 mit Flammenionisationsdetektor (FID),
Firma Perkin Elmer;

Präparativer Gaschromatograph:

APG 402 A, Hersteller HUPE und BUSCH.

Qualitative und quantitative Analyse

Die kapillargaschromatographischen (KGC) Identitätsprüfungen

erfolgten durch Injektion von Gemischen der zu analysierenden Probe mit dem authent. Material.

Kapillargaschromatogramme lassen sich nur ungenau und mit großem Zeitaufwand durch mehrmaliges Umfahren der Peaks planimetrisch auswerten. Nach KAISER ¹⁴⁶ besteht für scharfe symmetrische Signale Proportionalität zwischen Halbwertsbreite und Gesamtretentionszeit (d.i. die Zeit, die von der Injektion bis zum Auftreten des Peakmaximums verstreicht). Relative Peakflächen können somit als Produkt aus Peakhöhe (h), Gesamtretentionszeit (t) und Empfindlichkeit (E) der elektronischen Verstärkung ermittelt werden.

$$\text{Peakfläche} = h \cdot t \cdot E \quad (16)$$

$$\text{Milligramm}_A = f_{St}^A \cdot \frac{\text{Peakfläche}_A \cdot \text{Milligramm}_{St}}{\text{Peakfläche}_{St}} \quad (17)$$

Soweit nicht anders vermerkt, sind die KGC-bestimmten Ausbeuten korrigiert. Der Flächenfaktor f_{St}^A ist in Gl.(19) definiert. (St = Standard).

Die Flächenfaktoren f_{St}^A können nach ONKIEHONG ¹⁴⁷ berechnet werden, da die Intensität des FID-Signals in erster Linie von der Zahl der wasserstofftragenden Kohlenstoffatome des betreffenden Moleküls abhängt. Dabei bewirken wasserstoffreichere Kohlenstoffatome ein intensiveres FID-Signal, während Kohlenstoffatome ohne Wasserstoff nicht in die Gl. (18) eingehen. Dieser Tatsache versucht man mit dem Begriff der Verfügbarkeit gerecht zu werden, indem man den wasserstoffreicheren Kohlenstoffatomen die Ver-

fügbarkheit 1, den Kohlenstoffatomen ohne Wasserstoffatome die Verfügbarkheit 0 zuordnet. Kohlenstoffatome mit nur einem Wasserstoffatom besitzen die Verfügbarkheit 0.5.

$$\text{Milligramm}_A \cdot \text{Peakfläche}_A \cdot \frac{\text{Mol-Gew.}_A}{12 \cdot \text{Zahl der verfügbaren C-Atome}} \quad (18)$$

Aus Gl. (17) und (18) folgt Gl. (19).

$$f_{\text{St}}^A = \frac{\text{Mol-Gew.}_A}{\text{Mol-Gew.}_{\text{St}}} \cdot \frac{\text{Zahl der verfügbaren C-Atome in St}}{\text{Zahl der verfügbaren C-Atome in A}} \quad (19)$$

Nach dieser Methode berechnete Werte stimmen mit den experimentell gemessenen Werten nur dann überein, wenn die Peakflächen im KGC streng symmetrisch sind. Da diese Peaks jedoch nur eine geringe Halbwertsbreite besitzen, befindet sich das Maximum der Peakfläche an der Basislinie des Kapillarpeaks. Verbreitert sich der Kapillarpeak infolge des häufigen "tailings" an der Kapillarsäule nur um wenige Millimeter, so verliert der Peak viel an Höhe. Die nach ONKIEHONG¹⁴⁷ berechneten Korrekturfaktoren wurden daher nur zur Kontrolle der experimentell bestimmten Flächenfaktoren benutzt (Tab. 56). Besonders bei den Alkyljodiden differierten die gemessenen und berechneten Werte bis zu 20 %.

Tab. 56. Nach Gl. (19) berechnete und experimentelle Korrekturfaktoren für tert. Alkylbromide bezogen auf Toluol als Standard (Metall-Kapillarsäule Apiezon 25 m, FID, 100°C, 2.5 at N₂).

	$(\text{CH}_3\text{C})_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$
$f_{\text{Toluol}}(\text{ber.})$	2.51	2.27
$f_{\text{Toluol}}(\text{gef.})$	2.41	2.26

3. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Lösungsmittel

n-Pentan, n-Hexan und Diethylether (Merck p.a.) wurden säulenchromatographisch (Al₂O₃, Woelm, Akt. Stufe I, neutral) von Feuchtigkeit befreit und über Lithiumalanat frisch destilliert.

Halogenkohlenwasserstoffe

Bromchlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan (Merck-Schuchardt, p.a.) wurden nacheinander über MgSO₄ und geglühtem K₂CO₃ getrocknet und unter Lichtausschluß destilliert.

1,1-Dibrom-ethan (Merck-Schuchardt; Reinheit ca. 85 %) wurde fraktioniert destilliert, mit K₂CO₃ neutralisiert und nach weiterer Destillation über MgSO₄ aufbewahrt.

2,2-Dibrompropan wurde nach KHARASCH ¹⁴⁸ durch radikalische

Bromierung von Isopropylbromid in 67-proz. Ausb. (Lit. ¹⁴⁸ 79 %) dargestellt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 46.0 - 46.5°C/70 Torr (Lit. ¹⁴⁸ 46.0 - 46.2°C/70 Torr).

1,1-Diodethan wurde nach NEUMANN ¹⁴⁹ durch Titration einer benzolischen Diazoethanolösung mit Iod, gelöst in Benzol, in 29-proz. Ausb. (34 % ¹⁴⁹) dargestellt. Bläßgelbes, lichtempfindliches Öl, Sdp. 59 - 60°C/9 Torr (Lit. ¹⁴⁹ 60 - 61°C/12 Torr).

2,2-Diodpropan ¹⁵⁰

1 Äquiv. Allen und 1 Äquiv. gasförmiger Iodwasserstoff wurden bei -195°C in ein Schlenkrohr einkondensiert und 3 d bei -70°C unter Lichtausschluß aufbewahrt. Danach ließ man die nicht umgesetzten Gase unter vorsichtigem Erwärmen auf Raumtemp. entweichen. Das iodfarbene Rohprodukt wurde mit festem, feuchtem NaHSO₃ geschüttelt, bis die Flüssigkeit zitronengelb war, und anschließend über geglühtem K₂CO₃ getrocknet. Wegen der thermischen Unbeständigkeit wurde auf eine Destillation verzichtet. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Lichtausschluß durchgeführt. Ausb. 80 %. Der Reinheitsgrad war laut NMR und Lit. ¹⁵⁰ 95 %. 2,2-Diodpropan zeigt im NMR-Spektrum (CDCl₃) ein Singulett bei $\tau = 7.0$.

Olefine

Handelsübliche Olefine (Cyclohexen, 1-Hepten) wurden säulenchromatographisch (Al₂O₃, Woelm, Akt. Stufe I, neutral) von Wasser und Peroxiden befreit und unter Stickstoff über Lithiumalanat destilliert.

1-Ethoxy-isobuten ¹⁵¹

Aus 288 g (4.00 mol) Isobutyraldehyd und 593 g (4.00 mol) Ortho-ameisensäureethylester erhielt man nach HAMER und RATHBONE ¹⁵² 310 g (2.13 mol, 53 %) Isobutyraldehyd-diethylacetal, Sdp. 134 - 136°C (Lit. ¹⁵² 61 %, Sdp. 134 - 138°C). Das Acetal wurde mit 2,0 g 85-proz. Phosphorsäure und 2,0 g Pyridin versetzt und auf 140°C erhitzt. Die Spaltprodukte, Enolether und Ethanol, destillierten in 15 h über eine 80 cm lange Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe, Kopftemp. 82 - 84°C) in eine Vorlage, welche etwas geglühtes Kaliumcarbonat enthielt. Durch viermaliges Ausschütteln mit 2N Na₂CO₃ wurde der Alkohol aus dem Gemisch entfernt. Nach Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat fraktionierte man den Enolether über eine 80 cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne. Sdp. 91 - 92°C (Lit. ¹⁵¹ 91 - 92°C). Ausb. 195 g (1.95 mol, 88 %, Lit. 84 %).

Zink-Kupfer-Paar wurde aus Zinkgrieß (Riedel de Haen) und heißer Kupferacetat-Lösung in Eisessig nach LE GOFF ¹⁵³ bereitet.

Zinkiodid in Diethylether wurde aus den Elementen erzeugt. Zu diesem Zweck tropfte man unter leichtem Sieden eine äquivalente Menge Iodlösung zu Zinkgrieß in Diethylether, wobei sich die Lösung rasch entfärbte. Aus der zunächst trüben Lösung schied sich über Nacht ein Niederschlag ab. Die klare Zinkiodid-Lösung wurde unter Stickstoff mit einer Pipette in einen anderen mit Hahn versehenen Langhalsrundkolben NS 14.5 übertragen.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte komplexometrisch an hydrolysier-
ten Proben.

Schutzgase 154

Stickstoff bzw. Argon wurden über einen auf 180° erhitzten Kupfer-
Magnesium-Silikat-Kontakt (BASF) von Sauerstoff und über Phosphor-
pentoxid (auf Silikatbasis) von Feuchtigkeit befreit. Für die ki-
netischen Versuche wurde das Schutzgas zusätzlich durch eine Me-
tallketyl-Lösung (Benzophenon-Kalium) geleitet.

4. Metallorganyle und ihre Handhabung

n-Butyllithium und tert.-Butyllithium (frei von Lithiumhalogenid)
wurden als 2 - 2.5 m Lösungen in n-Hexan und n-Pentan von den
Firmen FLUKA KG, Buchs (Schweiz) und MERCK-SCHUCHARDT (Darmstadt)
bezogen.

Um die luftentzündlichen Lösungen in einen mit Hahn versehenen
Rundkolben umzufüllen, wurden die Versandflaschen unter Stick-
stoffdusche in einem mit Stickstoff gespülten hohen Exsikkator
geöffnet, in dem sich auch das Kölbchen befand. Mit Hilfe einer
Vollpipette mit Peleusball wurde die metallorganische Lösung in
Kölbchen übergeführt. Die freien Ventile des Peleusballes waren
dabei direkt mit der Schutzgasleitung verbunden, was gründliches
Vorspülen der Pipette mit Stickstoff ermöglichte. Damit die Lö-
sungen auch an der Auslaufspitze nicht kurzzeitig mit Luft in
Berührung kamen, wurde der Pipetteninhalt etwas über die Eich-
marke aufgesaugt, solange die Auslaufspitze noch im Schutzgas-
bereich war. Gehaltsbestimmungen der Butyllithium-Lösung erfolg-

ten durch Doppeltitration nach GILMAN ¹⁵⁵ unter Verwendung von Benzylchlorid und 1,2-Dibrom-ethan.

Methylolithium ¹⁵⁶ in Diethylether wurde aus Methylchlorid oder Methylbromid erzeugt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach Hydrolyse acidimetrisch.

Ethylolithium ¹⁵⁷

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Trockeneiskühler und Tropftrichter wurden unter Argon 0.5 g (72.0 mg-Atom) Lithium-Schnitzel in 5 ml Diethylether bei 0°C vorgelegt. In den Tropftrichter wurden zu weiteren 10 ml Ether 2.55 ml (36.0 mmol) Ethylchlorid, das zuvor auf -60°C gekühlt wurde, eingefüllt. Nach Zutropfen von ca. 1 ml der ether. Ethylchlorid-Lösung zeigte sich der Beginn der Reaktion durch Trübung an. Nach 1.5 h hatten sich die Lithium-Schnitzel aufgelöst. Die mit einer hydrolysierten Probe durchgeführte Gehaltsbestimmung zeigte 2 M an.

Phenylolithium ¹⁵⁸ wurde aus Diphenyl-quecksilber mit Lithium-Schnitzeln in Diethylether in 90-proz. Ausb. dargestellt. (Lit. ¹⁵⁸ 90 - 95 %).

Triethylaluminium wurde von der Firma ROTH bezogen. Wie bei den lithiumorganischen Verbindungen wurde die Substanz mit Hilfe von Pipette und Peleusball unter einer Argon-Schutzatmosphäre aus dem Druckzylinder in ein austariertes Schlenkkölbchen übergeführt und gewogen. Als Verschuß des Schlenkkölbchens diente

ein Hahn-Zwischenstück (Abb. 32-a) mit Gummimembran. Das Einbringen von Triethylaluminium in das Reaktionsgefäß erfolgte mittels gasdichter Spritzen. Das Rückwiegen des Vorratsgefäßes ergab die Entnahme von Triethylaluminium.

Diethylzink wurde nach NOLLER ¹⁵⁹ dargestellt. In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 54.5 g (0.50 mol) Ethylbromid und 78.0 g (0.50 mol) Ethyliodid mit 130 g (2.00 mol) Zink-Kupfer-Paar 70 min unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 60 min (Ölbad bis 100°C) tropfte kein Ethylhalogenid mehr zurück. Während des Abkühlens kristallisierte das Reaktionsgemisch durch.

Unter Stickstoffdusche wurde der Rückflußkühler gegen eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne mit aufgesetzter, stickstoffgespülter Destillationsbrücke ausgetauscht. Diethylzink destillierte als wasserhelle Flüssigkeit bei 15 Torr und einer Ölbadtemp. von 65 - 120°C über und kristallisierte in der auf -40°C gekühlten Vorlage. Ausb. 52.5 g (85 %, Lit. 87 %).

Nach Rektifikation bei 61 - 62°C/100 Torr unter Stickstoff und Lichtausschluß wurde das in der tiefgekühlten Vorlage (Rundkolben mit Hahn) auskristallisierte Diethylzink in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Der Rundkolben trug als Verschuß ein Hahn-Zwischenstück (Abb. 32-a) mit aufgesetzter Membran.

Zur Herstellung von Lösungen in Diethylether und Pentan wurde

Diethylzink mittels gasdichter Spritzen dem Vorratsgefäß entnommen und in mit Lösungsmittel gefüllte und mit einem Hahn versehene Rundkölbchen bzw. metallorganische Büretten unter N_2 eingespritzt. Vorratsgefäß (Abb. 32-c) und Stickstoffbürette waren dabei über ein dreischenkliges Verbindungsstück gasdicht miteinander verbunden (Abb. 32-b).

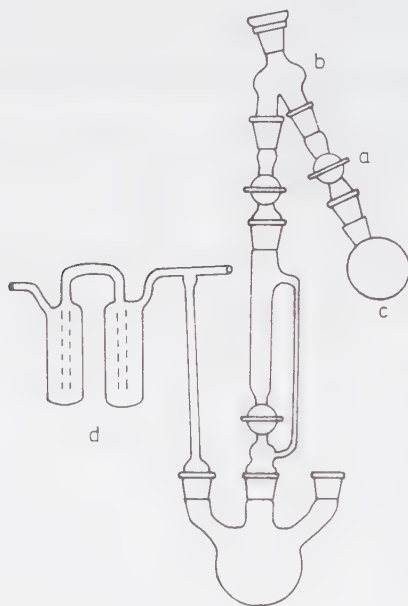


Abb. 32. Apparatur zur Durchführung metallorganischer Reaktionen.
a) Hahn-Zwischenstück, b) dreischenkliges Verbindungsstück mit aufgesetzter Membran, c) Vorratsgefäß, d) Stickstoff-Überleitung

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten an hydrolysierten Proben komplexometrisch.

Dibutylzink ¹⁵⁹ wurde analog Diethylzink aus äquivalenten Mengen von n-Butylbromid und n-Butyliodid mit zwei Äquivalente Zink-Kupfer-Paar dargestellt. Das Produkt destillierte als farblose Flüssigkeit bei 37 - 39°C/0.5 Torr über (Ölbadtemp.: 70°C).

Ethylzinkiodid ¹⁶⁰

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Leitungen zur Stickstoffanlage sowie zur Ölpumpe wurden in 180 min 78.0 g (0.5 mol) Ethyliodid und 65.0 g (1.0 mol) Zink-Kupfer-Paar zum Sieden erhitzt, bis kein Ethyliodid mehr am Rückflußkühler zurücktropfte. Nach langsamem Abkühlen kristallisierte Ethylzinkiodid als farblose Verbindung aus. Daraufhin wurde bei Raumtemp. nicht umgesetztes Ethyliodid im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Zugabe von Ether unter Rühren erhielt man nach Stehenlassen über Nacht eine klare, ether. Lösung, die mittels Pipette und Peleusball unter Stickstoff von nicht umgesetztem Zink-Kupfer-Paar abgetrennt und in einen mit Hahn versehenen Rundkolben überführt wurde. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Iodometrie, indem man Ethylzinkiodid mit überschüssigem Iod behandelte und dieses dann mit 0.1 N Natriumthiosulfat zurücktitrierte.

VI. ZINKCARBENOIDE

A. Versuche zur Homologisierung

1. Diethylzink und Diiodmethan in Pentan

Alle Versuche wurden in einem 100 ml-Dreihals-Schliffkolben durchgeführt, dessen mittlerer Tubus einen 15 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich, der äußere Tubus einen Rückflußkühler trug. Der letztere war oben wahlweise mit Ölpumpe oder Schutzgasleitung über einen Zweiwegehahn verbunden. Der dritte Tubus trug ein Hahn-Zwischenstück (Abb. 32-a), auf das beim Einfüllen das dreischenkligke Verbindungsstücke (Abb. 32-b) des Vorratsgefäßes von Diethylzink aufgesetzt wurde. Der obere Tubus des genannten Verbindungsstückes war dabei mit einer Gummimembran versehen, durch die mit einer Spritze das metallorganische Reagens aus dem Vorrats- in das Reaktionsgefäß überführt werden konnte (Abb. 32). Vor Beginn der Reaktion wurde die noch heiße (Trockenschrank) Apparatur nach dem Zusammenbauen und dem Schließen aller Hähne unter Ausflämmen mit einer entleuchteten Bunsenbrennerflamme evakuiert und mit Stickstoff gefüllt (3mal).

Die Reagenzien wurden mit Hilfe von Pipetten in das Reaktionsgefäß eingebracht, wobei die entsprechenden Volumina von Diiodmethan zur Kontrolle auch auf der Analysenwaage ausgewogen wurden. Der Standard wurde mit einer AGLA-Spritze in das Reaktionsgefäß eingebracht, wobei das gewählte Volumen an der Micrometer-Schraube fest eingestellt wurde. Mit dem gleichen Volumen wurde vor je-

dem Versuch durch drei Kontrollwägungen die Menge des Standards (in mg) bestimmt. Die Abweichungen betrugen im 200 mg-Bereich maximal 0.2 %. Ein Beispiel für den nachstehenden Versuch: 4 unabhängige Wägungen (235.3, 235.3, 235.5, 235.7 mg) ergaben einen Mittelwert von 235.5 mg.

a) 13.39 g (50.0 mmol, 4.00 ml) Diiodmethan und 15 ml Pentan (zweiphasiges Gemisch) wurden während 90 min zu 10 ml (19.6 mmol) 1.96 M Diethylzink in Pentan bei $26.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ unter Rühren (Magnetrührung) zugetropft. Während des Eintropfens fiel Zinkiodid aus. Das Reaktionsgemisch wurde nach 4 h mit 35 ml wäbr. Ammoniumchlorid hydrolysiert und mit 235.5 mg Toluol als internem Standard versetzt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet.

Die in den Tabellen benutzten Kenngrößen der KGC-Analyse wurden von KAISER ¹⁴⁶ übernommen. t ist dabei die Gesamtretentionszeit vom Zeitpunkt der Einspritzung an bis zum Peak-Maximum; tabelliert wird der Papiervorschub in cm während dieser Zeit. h ist die Höhe des Peaks. E ist die elektronische Verstärkung des KGC-Signals, wobei 1 die größte und 256 (2^8) die geringste Verstärkung innerhalb der 8 Stufen bedeutet. Zu PA = Peak Area ist zu sagen, daß es sich nicht um die nach Gl. (16) durch Multiplikation der drei vorangehenden Kenngrößen ermittelten Werte handelt. Vielmehr werden alle so gewonnenen Flächen PA' multipliziert mit der mg-Einwaage des Standards und dividiert durch dessen Fläche im KGC. Für die Signalfläche einer Substanz x gilt jetzt:

$$PA_x = PA_{St} \cdot \frac{t_x \cdot h_x \cdot E_x}{t_{St} \cdot h_{St} \cdot E_{St}}$$

Dabei wird PA_{St} willkürlich gleichgesetzt mit dem Wert der mg-Einwaage, was zwei Vorteile bietet: 1. Die Resultate mehrerer Einspritzungen werden vergleichbar gemacht und gestatten eine Beurteilung der Streuung (die nächste Spalte enthält den Mittelwert). 2. Es bedarf nur noch einer Multiplikation von PA_x mit dem Flächenfaktor $f_{exp.}$, um zu mg der Substanz x im Substanzgemisch zu gelangen; $f_{exp.}$ ist der nach Gl. (19) definierte Faktor f_{St}^A . Es ist daher kein Zufall, wenn die Zeile PA in der Kolonne St (Standard) immer der mg-Einwaage des letzteren zahlenmäßig entspricht. Der Mittelwert von PA's verschiedener Messungen ist $\overline{PA}$.

Tab. 57. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 1, 1. Versuch.

	Ethyliodid	Propyliodid	St	Butyliodid	Pentyliodid
t cm	14.45 14.47 14.50	17.20 17.40 17.30	19.20 19.30 19.20	22.90 22.92 22.90	34.28 34.32 34.30
h cm	14.20 20.30 20.75	11.75 17.11 17.20	12.40 18.21 18.18	11.20 16.60 16.40	7.90 11.85 11.70
E	32 32 32	16 16 16	8 8 8	4 4 4	1 1 1
PA	811.8 787.2 811.9	399.8 398.9 401.5	235.5 235.5 235.5	126.8 127.5 126.7	33.48 34.06 33.84
$\overline{PA}$	812	400	235.5	127	33.8
$f_{exp.}$	4.46	4.04	1.00	4.05	4.09
mmol	23.2	9.51		2.80	0.698

Alle Alkyljodide wurden durch KGC mit den authent. Substanzen mischidentifiziert. Der Versuch der Tab. 57 ist reproduzierbar, wie der Parallelversuch in Tab. 58 zeigt.

Tab. 58. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min.
Experimentelle Daten zu Tab. 1, 2. Versuch.

	Ethyljodid	Propyljodid	St	Butyljodid	Pentyljodid
PA	814.0	403.8	235.5	131.2	35.93
	801.7	402.6	235.5	130.5	35.83
	817.5	404.8	235.5	130.2	35.39
PA	811	404	235.5	131	35.72
f _{exp.}	4.46	4.04	1.00	4.05	4.09
mmol	23.2	9.59		2.87	0.738

b) 13.39 g (50.0 mmol) Methylenjodid wurden in 30 min zu 10.0 ml (19.6 mmol) 1.96 M Diethylzink in Pentan bei 26.6°C zugetropft. Nach weiteren 2 min wurden 15.0 ml (147 mmol) Cyclohexen mit einer Spritze injiziert. Aufarbeitung und Standard (St) wie oben.

Tab. 59. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min.
Experimentelle Daten zu Tab. 2.

	Ethyljodid	Propyljodid	St	Norcaran	Butyljodid	Pentyljodid
PA	830.1	416.1	244.4	355.8	132.6	34.63
	844.6	410.9	244.4	354.5	134.2	35.53
	861.3	422.5	244.4	354.4	133.8	34.92
PA	845	416	244.4	354	133	35.02
f _{exp.}	4.46	4.04	1.00	1.23	4.05	4.09
mmol	24.2	9.90		4.54	2.94	0.723

c)

Tab. 60. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 3 sowie S. 18 und S. 63.

		Ethyljodid	Heptan	Propyljodid	Norcaran
Probe nach 2 min					
	PA	1058.6	201.2	16.81	
		1044.5	201.2	16.84	
	$\overline{PA}$	1052	201.2	16.83	
	$f_{exp.}$	6.13	1.00	5.55	
	mmol	41.3		0.550	
Probe nach 12 min					
	PA	1064	201.2	17.163	
		1068	201.2	17.281	
	$\overline{PA}$	1066	201.2	17.222	
	$f_{exp.}$	6.13	1.00	5.55	
	mmol	41.878		0.562	
Probe nach 22 min					
	PA	1053	201.2	16.81	
		1057	201.2	16.48	
	$\overline{PA}$	1055	201.2	16.64	
	$f_{exp.}$	6.13	1.00	5.55	
	mmol	41.5		0.543	
Probe nach 32 min					
	PA	1048	201.2	16.670	
		1044	201.2	16.527	
	$\overline{PA}$	1046	201.2	16.6	
	$f_{exp.}$	6.13	1.00	5.55	
	mmol	41.1		0.542	
Probe nach 12 h					
	PA	1055	201.2	nicht bestimmt	72.8
	$f_{exp.}$	6.13	1.00		1.69
	mmol	41.5			1.28

Zu der heterogenen Mischung von 13.39 g (50.0 mmol) Diiodmethan in 50 ml Pentan wurden bei 26.6°C 10.7 ml (21.0 mmol) 1.96 M Diethylzink in Pentan in 30 min zugetropft. Als interner Standard wurden 201.2 mg Heptan mitgeführt. Nach beendeter Zugabe wurden jeweils 1 ml-Proben nach 2, 12, 22 und 32 min dem Reaktionsgemisch entnommen, mit wäßr. Ammoniumchlorid hydrolysiert und gaschromatographiert. Nach 120 min wurden 10 ml (97.7 mmol) Cyclohexen in das Reaktionsgemisch injiziert und die Norcaran-Ausbeute nach 12 h gaschromatographisch bestimmt (Tab. 60).

d) Vorstehender Versuch wurde mit verdoppelter Cyclohexen-Konzentration wiederholt. Zu 6.70 g (25.0 mmol) Diiodmethan in 5 ml Pentan wurden während 150 min bei 26.6°C 5.2 ml (10.20 mmol) 1.96 M Diethylzink in Pentan zugetropft. Nach weiteren 2 h wurden 10 ml (97.7 mmol) Cyclohexen zugesetzt und nach 12 h der KGC-Analyse unterworfen. Mitgeführter Standard: 251.5 mg Toluol.

Tab. 61. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu S. 63.

	Ethyljodid	St	Norcaran
PA	701.4 700.9	251.5 251.5	50.37 50.32
PA	701.2	251.5	50.34
f _{exp.}	4.46	1.00	1.23
mmol	20.1		0.65

2. Diethylzink und Diiodmethan in Diethylether

a) Bei 26°C wurden während 6.5 h 13.30 g (49.7 mmol) Diiodmethan in 4 ml Diethylether zu 19.6 ml (20.8 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink-Lösung und 262.4 mg Toluol als Standard zugetropft. Nach weiteren 17 h wurde das Reaktionsgemisch mit wäßr. Ammoniumchlorid hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert.

Tab. 62. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min.
Experimentelle Daten zu Tab. 6.

	Ethyliodid	Propyliodid	St	Butyliodid	Pentyliodid
t (cm)	13.30 13.05	15.48 15.11	17.10 16.60	19.75 19.30	28.60 27.90
h (cm)	18.40 13.45	12.45 8.20	12.30 7.89	13.70 8.58	9.55 5.78
E	128 128	128 128	64 64	32 32	8 8
PA	610.6 703.3	480.9 496.5	262.4	168.8 165.9	42.59 40.39
PA	703	489		167	41.49
f _{exp.}	5.14	4.00	1.00	3.59	3.18
mmol	23.2	11.5		3.26	0.67

b) Bei 0°C wurden während 29 h 7.80 g (29.12 mmol) Diiodmethan in 10 ml Diethylether zu 10.62 mmol Diethylzink in 40 ml Ether zugetropft. Als interner Standard dienten 264.0 mg Toluol. Nach weiteren 20 h wurde hydrolysiert und der KGC unterworfen.

Tab. 63. KGC-Analyse: Golaysäule, Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 150°C. Experimentelle Daten zu Tab. 7.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
Methyliodid	12.9	2.5	64	161	8.7	9.88
Ethyliodid	13.8	6.2	64	428	5.14	14.1
Propyliodid	16.0	4.8	32	192	4.00	4.52
Toluol	17.6	6.0	32	264	1.00	
Butyliodid	20.4	4.4	8	56.1	3.59	1.09
Pentyliodid	29.3	2.8	2	12.8	3.18	0.21

c) Bei 0°C wurden 21.5 mmol Diiodmethan in 11 h zu 22.4 mmol Diethylzink in 36 ml Ether zugetropft. Nach weiteren 5 h wurde zum Reaktionsgemisch eine absol. ether. Iodlösung (20 mmol) injiziert, bis die Iodfärbung im Reaktionsgemisch bestehen blieb. Nach der Reduktion des überschüss. Iods mit wäßr. Natriumhydrogensulfit im Reaktionsgefäß wurden 262.4 mg Toluol als interner Standard zugesetzt und eine Probe gaschromatographisch analysiert.

Tab. 64. KGC-Analyse. Golaysäule Apiezon L, 25m. Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 150°C. Experimentelle Daten zu Tab. 8.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	f	mmol
Ethyl- iodid	12.90	20.70	32	927.49	925	5.14	30.5
	12.83	20.70	32	922.46			
Propyl- iodid	14.92	19.30	16	500.09	500	4.00	11.8
	14.90	19.31	16	499.68			
Toluol	16.42	9.20	16	262.35	262	1.00	
	16.42	9.20	16	262.35			
Butyl- iodid	19.00	13.80	4	113.84	113	3.59	2.21
	19.00	13.70	4	113.01			
Pentyl- iodid	27.38	6.20	1	18.43	18.4	3.18	0.30
	27.25	6.18	1	18.28			
Diiod- ^a methan	29.69	5.45	1	17.56	17.30	35.65	2.30
	29.60	5.30	1	17.03			

^a Diiodmethan ist bei der Aufarbeitung mit Iod aus Zinkcarbenoid entstanden; es zeigt das bei Reaktionsende noch vorhandene Zinkcarbenoid an.

3. Bis(iodmethyl)zink und Diethylzink

Während 55 min bei 25°C wurden 4.7 ml (5.00 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink aus der Stickstoffbürette zu 0.800 ml (10.0 mmol) Diiodmethan und 259.6 mg Toluol (als Standard) in 15 ml Diethylether zugetropft. Daraufhin wurde dem Reaktionsgemisch eine 0.5 ml-Probe entnommen, hydrolysiert und analysiert; die KGC-Analyse erbrachte 9.87 mmol (99 %) Ethyliodid; 0.05 mmol (0.5 % ICH_2Zn) Propyliodid und eine Spur Butyliodid neben 0.12 mmol

Tab. 65. Produkte der Hydrolyse, die 80 bzw. 205 min nach Zugabe von 3.4 ml (3.58 mmol) ether. Diethylzink vorgenommen wurde. Bedingungen der KGC-Analyse wie vorstehend; Ausb. in mmol (% ICH_2zn), bei Ethyliodid (% Ethyl), ad Tab. 5.

Zeit (min)	Ethyl- iodid	Propyl- iodid	Butyl- iodid	Pentyl- iodid	Diod- methan	Homo- loge
80	9.70 (97)	0.26 (2.6)	0.03 (0.6)	0.005 (0.2)	--	0.30 (3.4)
205	9.50 (95)	0.43 (4.3)	0.08 (1.6)	0.02 (0.6)	--	0.53 (6.5)

Tab. 66. Produkte der Iodolyse; Zeiten nach Zugabe von 3.4 ml (3.58 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink. Bedingungen der KGC-Analyse wie vorstehend. Ausb. in mmol (% ICH_2zn), bei Ethyliodid (% Ethyl). Experimentelle Daten zu Tab. 5 und 9.

Zeit (min)	Ethyl- iodid	Propyl- iodid	Butyl- iodid	Pentyl- iodid	Diod- methan	Homo- loge
20	14.4 (84)	2.40 (24)	0.35 (7.0)	0.04 (1.2)	4.50 (45)	2.79 (32)
85	13.4 (78)	2.95 (30)	0.62 (12.4)	0.10 (3.0)	2.68 (27)	3.67 (45)
210	13.2 (77)	3.16 (32)	0.75 (15)	0.14 (4.2)	1.53 (15)	4.05 (51)

(1.5 %) des Einsatzes) Diiodmethan (Tab. 4). Eine Minute später wurden 3.40 ml (3.58 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink in das Reaktionsgemisch injiziert und zu den in Tab. 65 bzw. 66 angegebenen Zeiten 0.5 ml-Proben gezogen, die jeweils mit wäßr. Ammoniumchlorid (Hydrolyse, Tab. 65) oder wasserfreier ether. Iodlösung (Iodolyse, Tab. 66) umgesetzt wurden.

4. Bis(iodmethyl)zink und Ethylzinkiodid

5.07 ml (5.39 mmol) einer ether. 1.06 M Diethylzink wurden während 35 min bei 25°C zu 1.00 ml (11.8 mmol) Diiodmethan und 259.6 mg Toluol als internem Standard zugetropft. Nach weiteren 5 min wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und hydrolysiert; die KGC-Analyse erbrachte 10.5 mmol (98 % bezogen auf Ethylzinkiodid) Ethyliodid, 0.24 mmol (2.2 % ICH_2zn) Propyliodid und 0.01 mmol (0.2 % ICH_2zn) Butyliodid neben 0.62 mmol (5.8 % des Einsatzes) Diiodmethan. 20 min später wurden 6.7 ml (12.24 mmol) 1.83 M ether. Ethylzinkiodid in das Reaktionsgemisch injiziert und nach 70 bzw. 2890 min 0.5 ml-Proben gezogen, die jeweils mit wasserfreier ether. Iodlösung (Iodolyse, Tab. 67) umgesetzt wurden. Die KGC-Analyse einer nach 110 min hydrolysierten Probe erbrachte 11.5 mmol (98 %, bezogen auf eingesetztes CH_2I_2) Ethyliodid, 0.30 mmol (2.5 % ICH_2zn) Propyliodid und 0.01 mmol (0.2 % ICH_2zn) Butyliodid. Diiodmethan war hierbei nicht mehr nachweisbar.

Tab. 67. Produkte der Iodolyse; Zeiten nach Zugabe von 6.7 ml (12.24 mmol) ether. 1.83 M Ethylzinkiodid; Bedingungen der KGC-Analyse wie vorstehend. Ausb. in mmol (% ICH_2zn), bei Ethyliodid (% Ethyl); ad Tab. 10.

Zeit (min)	Ethyl- iodid	Propyl- iodid	Butyl- iodid	Pentyl- iodid	Diiod- methan	Homo- loge
70	20.9 (91)	2.03 (17.2)	0.13 (2.2)	- -	8.01 (68)	2.16 (19.4)
2890	18.1 (79)	4.09 (35)	0.65 (11.0)	0.09 (2.3)	1.57 (13.3)	4.83 (48)

5. Iodmethylzinkiodid und Ethylzinkiodid

10 ml (10.6 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink, 262.4 mg Toluol als Standard und 13.3 ml (10.6 mmol) ether. Zinkiodid wurden 2 h gerührt. Zu dieser Lösung wurde bei 0°C in 12 h 2.574 g (9.63 mmol) Diiodmethan in 15 ml Diethylether zutropft. 9 h nach Ende des Zutropfens wurde eine dem Reaktionsgemisch entnommene 0.5 ml-Probe hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert; es wurde kein Methyleniodid gefunden. 1 bzw. 23 h später wurden 0.5 ml-Proben iodolytisch aufgearbeitet und analysiert (Tab. 68). Zu denselben Zeiten wurden außerdem je eine 2 ml-Probe in 5 ml 49 mmol Cyclohexen eingespritzt und das entstandene Norcaran jeweils nach 24 h analysiert (Tab. 69).

Tab. 68. Produkte der Iodolyse; KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 150°C, Papier-vorschub: 4 cm/min; ad Tab. 11.

Nach h	Ethyliodid		Propyliodid		Toluol		Diiodmethan	
	10	33	10	33	10	33	10	33
t(cm)	12.65	12.75	14.62	14.75	16.08	16.20	29.00	29.38
		12.78		14.80		16.20		29.28
h(cm)	8.25	15.45	6.60	8.70	5.55	11.55	3.10	2.60
		10.04		10.70		6.75		3.15
E	16	8	1	1	8	4	1	1
		16		1		8		1
PA	614	553	35.46	44.99	262.4	262.4	33.04	26.78
		616		47.50		262.4		27.57
$\overline{PA}$		584		46.3	262	262		27.23
$f_{exp.}$	5.14	5.14	4.00	4.00	1.00	1.00	35.65	35.65
mmol	20.2	19.3	0.83	1.09			4.40	3.62
% Ethyl	95	91	3.9	5.1				
% ICH ₂ zn			8.6	11.3			46	38

Tab. 69. Bedingungen für KGC-Analyse wie vorstehend; ad Tab. 11.

Nach h	Toluol		Norcaran	
	10	33	10	33
t(cm)	15.95	16.12 16.20	17.10	17.92 18.02
h(cm)	9.60	4.90 10.50	11.50	5.20 11.02
E	16	16 8	16	16 8
PA	262.4	262.4 262.4	384.8	309.6 306.3
$\overline{\text{PA}}$	262	262	385	308
f _{exp.}	1.00	1.00	1.11	1.11
mmol			4.03	3.56
% ICH ₂ zn			42	37

6. Diethylzink und Diazomethan

11.8 mmol Diazomethan in 25 ml Diethylether wurden während 1 h bei Raumtemp. zu 5 mmol Diethylzink in 5 ml Diethylether zuge-
tropft. Bereits nach 2 h schied sich Polymethylen ab. Die Auf-
arbeitung mit Iod erfolgte nach 48 h, d.i. nach vollständigem
Verbrauch des Diazomethans (Entfärbung). Das Gaschromatogramm
zeigte neben Ethyliodid auch Propyl-, Butyl- und Pentyliodid.
Die Ausbeute an Polymethylen, das sich weder in anorgan. Säu-
ren noch in organ. Lösungsmitteln löste, betrug ca. 200 mg.
Der Schmelzpunkt lag höher als 300°C.

Dieses Polymethylen enthielt noch Zink. 18 mg Polymethylen wurden auf einem Platin-Wägeschiffchen verascht. Der Rückstand von 1 mg bestand aus bei Raumtemp. farblosen, in der Hitze jedoch gelben Kristallen. Diese Thermochromie ist für Zinkoxid charakteristisch. Beim Benetzen mit Kobalt(II)-nitrat-Lösung erhielt man einen grünen Spinell (Rinmanns Grün).

7. Diethylzink und Diazoneopentan

Diazoneopentan* reagierte mit ether. Diethylzink-Lösung während 2 Tagen bei Raumtemperatur. Nach der Hydrolyse wurden durch KGC 2,2-Dimethylpentan und 2-Methyl-2-buten im Verhältnis 1 : 16 gefunden und mit authent. Präparaten mischidentifiziert.

8. Divinylzink und Diazomethan

Divinylquecksilber wurde nach REYNOLDS und DESSY¹⁶¹ dargestellt. Aus 30.4 g (1.25 g Atom) Magnesiumspäne und 100 ml (1.42 mol) Vinylbromid in 450 ml Tetrahydrofuran wurde in einem 2 Ltr.-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, Vinylmagnesiumbromid nach NORMANT¹⁶² erzeugt. Zu dieser Grignard-Lösung ließ man in 1 h unter Rühren bei 60°C 136 g (0.50 mol) Quecksilber(II)-chlorid, gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran, zutropfen. Nach einer weiteren Stunde bei 60°C wurde überschüss. Vinylmagnesiumbromid im Reaktionsgemisch nach Abkühlen mit Eiswasser hydrolysiert. Nach Filtrieren des Niederschlags wurde dieser 3mal mit je 50 ml Ether gewaschen und

* Für die Überlassung von Diazoneopentan sei Herrn Dr. Fißera gedankt.

die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation bei 52 - 53°C/16 Torr ergab 66.5 g (52 %) einer farblosen Flüssigkeit hoher spez. Dichte (Lit. ¹⁶¹ 48 - 50°C/14 Torr, 61 %).

Divinylzink ¹⁶³

12.75 g (50 mmol) Divinylquecksilber und 3.25 g (50 mg-Atom) Zinkpulver wurden in 48 h in 100 ml Pentan unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis sich das Zink aufgelöst und flüss. Quecksilber sich am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte. Mit Hilfe einer Pipette mit Peleusball wurde die klare Divinylzink-Lösung in ein mit Hahn versehenes Kölbchen überführt. Zu Divinylzink in Pentan wurde bei Raumtemp. ether. Diazomethan-Lösung zugetropft. Es bildete sich sofort Polymethylen. Nach der Hydrolyse wurde gaschromatographisch auf zwei Säulen (Apiezon L, 50m und Kieselgel, 2m) Ethylen und Propen durch Mischidentifizierung mit den authent. Substanzen, 1-Buten durch dessen Retentionszeit gesichert.

9. Ethyl-iodmethyl-zink und n-Butyllithium

Bei 0°C wurden 5 Minuten 0.50 ml (6.2 mmol) Diiodmethan, gelöst in 4.5 ml Diethylether, zu einem Gemisch von 6.35 ml (6.2 mmol) ether. 0.976 M Diethylzink und 227.0 mg Nonan als internem Standard zugetropft. Nach weiteren 20 min wurden 3.2 ml dem Reaktionsgemisch entnommen und iodolysiert (Tab. 70). In der 32. Minute wurden 3.6 ml (6.2 mmol) ether. 1.72 M n-Butyllithium in das Reaktionsgemisch injiziert und nach 10 sec eine

Probe iodolysiert (Tab. 71). Diiodmethan trat dabei nicht auf. Eine nach 4 min gezogene Probe ergab keine Veränderung in der Produktverteilung.

Tab. 70. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 50m, Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 120°C. Experimentelle Daten zu Tab. 12.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
Ethyliodid	11.00	9.70	256	277.40	5.30	9.43
Propyliodid	14.40	11.20	32	52.41	3.93	1.21
Butyliodid	21.60	14.90	1	3.27	3.25	0.06
Nonan	26.22	13.32	64	227.00	1.00	
Pentyliodid	35.76	0.90	1	0.33	2.77	0.01
Diiodmethan ^a	48.20	17.30	8	67.75	19.57	4.95

^a entsteht durch die Reaktion von Iod mit I-CH₂-zn

Tab. 71. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 50m, Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 120°C. Experimentelle Daten zu Tab. 13.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
Ethyliodid	10.89	6.96	256	190.49	5.30	6.47
Propyliodid	14.30	7.48	64	67.72	3.93	1.57
Butyliodid	21.63	10.32	128	271.40	3.25	4.79
Nonan	26.32	9.80	64	164.40	1.00	
Pentyliodid	37.22	13.31	16	83.47	2.77	1.17
Hexyliodid	71.48	18.33	2	29.06	2.47	0.34

Berechnung der Produktverteilung und Vergleich mit der experimentell gefundenen

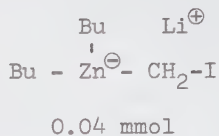
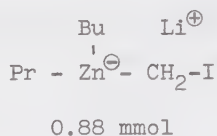
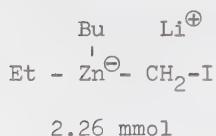
Vor Zugabe von 6.2 mmol Butyllithium enthielten die 11.7 ml Reaktionslösung (Tab. 70) die Alkyljodide in folgender Verteilung (mmol): Ethyljodid 9.43, Propyljodid 1.21, Butyljodid 0.06 und Pentyljodid 0.01. Diiodmethan war zu 4.95 mmol vorhanden. Entnahme von 3.2 ml bedeutet, daß 8.5 ml der Lösung nun enthalten (mmol): Ethyljodid 6.83, Propyljodid 0.88, Butyljodid 0.04, Pentyljodid 0.01 und Diiodmethan 3.58.

Der KGC-Wert für Ethyljodid (Tab. 70) setzt sich zusammen aus dem durch Halogen-Metall-Austausch entstandenen und dem durch Iodolyse von Et-zn hervorgehenden Anteil. In der Homologisierung wurden $0.88 + 2 \times 0.04 + 3 \times 0.01 = 0.99$ mmol ICH_2zn in situ verbraucht, während 3.58 mmol ICH_2zn bei der Iodolyse Diiodmethan liefern; zusammen 4.57 mmol. Für die Bildung dieses Zinkcarbenoids mußten durch Halogen-Metall-Austausch 4.57 mmol Ethyljodid entstanden sein; als Et-zn liegen vor Butyllithium-Zusatz somit $6.83 - 4.57 = 2.26$ mmol vor. Ohne Berücksichtigung von Austausch-Gleichgewichten enthält die Lösung vor Zugabe des Butyllithiums folgende Komponenten:

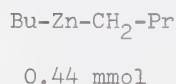
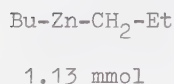
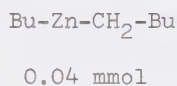
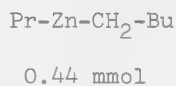
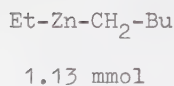
Et-Zn-CH ₂ -I	Pr-Zn-CH ₂ -I	Bu-Zn-CH ₂ -I	Pe-Zn-CH ₂ -I
2.26 mmol	0.88 mmol	0.04 mmol	0.01 mmol
			(vernachlässigbar)

Diesem Gemisch werden nun 6.2 mmol Butyllithium zugesetzt. Dabei

bilden sich die nachstehend aufgeführten at-Komplexe, wobei nur diejenigen mit drei Organylen am Zink berücksichtigt werden. Eventuelle Austausch-Gleichgewichte sind für die Bilanz nicht wesentlich.



Gleich schnelle Wanderung aller Alkylreste im at-Komplex vom Zn zur I-tragenden Methylengruppe läßt folgende Homologisierungsprodukte erwarten:



Nach Iodolyse (Tab. 71) sollte man folgende Verteilung der Alkyljodide beobachten:

		ber. (mmol)	gef. (mmol)
Ethyljodid	1.13 + 4.57 (Anteil für Halogen-Metall-Austausch)	= 5.70	6.5
Propyljodid	1.13 + 0.44	= 1.57	1.6
Butyljodid	1.13 + 2 0.44 + 0.04 + 3.01 (aus BuLi-Überschuß)	= 5.06	4.8
Pentyljodid	1.13 + 0.44 + 0.04	= 1.61	1.2
Hexyljodid			0.3

Die ersten Homologisierungsstufen des Et-zn und Bu-zn sollten als Propyliodid und Pentyliodid in Erscheinung treten. Einem berechneten Verhältnis von Propyl- zu Pentyliodid von 1.0 steht ein experimentelles von 1.3 gegenüber. Das Auftreten von 0.3 mmol Hexyliodid lehrt, daß es im Zuge der sehr raschen Homologisierung im at-Komplex zu Austauschreaktionen kommt, die auch noch die zweite Homologisierungsstufe des Bu-zn erscheinen lassen.

10. Butyl-iodmethylzink und Ethyllithium

Bei 0°C wurden in 5 min 0.50 ml (6.2 mmol) Diiodmethan, gelöst in 4.5 ml Diethylether, zu einem Gemisch von 7.2 ml (5.1 mmol) ether. 0.708 M Dibutylzink und 229.0 mg Nonan als internem Standard zugetropft. Nach weiteren 15 min wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und iodolysiert (Tab. 72).

Tab. 72. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 50m; Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 120°C. Experimentelle Daten zu Tab. 14.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
Butyliodid	23.78	13.65	128	465.8	3.25	8.23
Nonan	28.50	11.10	64	229.0	1.00	
Pentyliodid	40.15	13.30	4	23.95	2.77	0.33
Diiodmethan ^a	52.50	14.10	8	66.40	19.57	4.85
Hexyliodid	74.35	1.05	1	0.88	2.47	0.01

^a entsteht durch die Reaktion von Iod mit I-CH₂-zn

9 min später, d.i. also 29 min nach Versuchsbeginn, wurden in 3 sec mit der Spritze 5.00 ml (11.5 mmol) Ethyllithium in Diethylether mit 232.2 mg Toluol als internem Standard in das Reaktionsgemisch injiziert; der zweite Standard sollte im Vergleich mit der Menge des ersten zeigen, wieviel % von der ursprünglichen Reaktionslösung nach der Probenahme noch vorlag (73 %). Eine 30 sec später entnommene Probe wurde - nach Iodolyse - gaschromatographisch analysiert (Tab. 73).

Tab. 73. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 50m; Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 120°C. Experimentelle Daten zu Tab. 15.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
Ethyliodid	10.62	12.00	128	278.59	5.30	9.47
Propyliodid	13.90	8.30	32	63.05	3.93	1.46
Toluol	16.30	16.40	64	232.2	0.79	
Butyliodid	21.00	16.50	64	378.74	3.25	6.69
Nonan	25.42	12.10	32	168.10	1.00	
Pentyliodid	35.95	13.50	8	66.31	2.77	0.93
Hexyliodid	68.90	15.35	1	18.06	2.47	0.21

Berechnung der Produktverteilung und Vergleich mit der experimentell gefundenen

Vor Zugabe von 11.5 mmol Ethyllithium enthielt die Reaktionslösung (Tab. 72) die Alkyl iodide in folgender Verteilung (mmol):

Butyliodid 8.23, Pentyliodid 0.33 und Hexyliodid 0.01. Diiodmethan war mit 4.85 mmol vorhanden. Nach Probe-Entnahme sind noch 168.1 mg Nonan, gemessen an 223 mg Toluol, in der Reaktionslösung vorhanden. Daraus errechnet sich vor EtLi-Zugabe = 6.04 mmol Butyliodid, 0.24 mmol Pentyliodid, 0.01 mmol Hexyliodid und 3.56 mmol Diiodmethan. Der gaschromatographisch gefundene Wert für Butyliodid setzt sich zusammen: aus dem durch Halogen-Metall-Austausch entstandenen und dem durch Iodolyse von Bu-zn entstandenen Anteil. Für die Bildung von Pentyl- und Hexyliodid wurden $0.24 + 2 \times 0.01 = 0.26$ mmol $\text{I-CH}_2\text{-zn}$ verbraucht; weitere 3.56 mmol $\text{I-CH}_2\text{-zn}$ lieferten bei Iodolyse BuI, zusammen 3.82 mmol $\text{I-CH}_2\text{-zn}$. Bei der Bildung dieses Zinkcarbenoids mußten durch Halogen-Metall-Austausch 3.82 mmol Butyliodid entstanden sein; als Bu-zn liegt nun $6.04 - 3.82 = 2.22$ mmol vor.

Vor Zugabe des Ethyllithiums enthält die Lösung:

Bu-Zn-CH ₂ -I	Pe-Zn-CH ₂ -I	Hex-Zn-CH ₂ -I	I-CH ₂ -Zn-CH ₂ -I
2.22 mmol	0.24 mmol	0.01 mmol	0.54 mmol
		(vernachlässigbar)	

Diesem Gemisch werden nun 11.5 mmol Ethyllithium zugesetzt. Dadurch bilden sich folgende at-Komplexe in der formalen Bilanz:

Et Li [⊕]	Et Li [⊕]	Et Li [⊕]
Bu - $\overset{\text{Et}}{\underset{ }{\text{Zn}}^{\ominus}} - \text{CH}_2\text{-I}$	Pe - $\overset{\text{Et}}{\underset{ }{\text{Zn}}^{\ominus}} - \text{CH}_2\text{-I}$	I-CH ₂ - $\overset{\text{Et}}{\underset{ }{\text{Zn}}^{\ominus}} - \text{CH}_2\text{-I}$
2.22 mmol	0.24 mmol	0.54 mmol

Gleichschnelle Alkylwanderung ergibt folgende Produktverteilung für die Alkylzink-Verbindungen:

Bu-Zn-CH ₂ -Et	Pe-Zn-CH ₂ -Et	Pr-CH ₂ -Zn-Et	Pr-Zn-CH ₂ -Et
1.11 mmol	0.12 mmol	0.27 mmol	0.27 mmol
Et-Zn-CH ₂ -Bu	Et-Zn-CH ₂ -Pe		
0.11 mmol	0.12 mmol		

Nach Iodolyse (Tab. 73) würde man eine Verteilung der Alkyljodide erwarten, die mit der experimentellen leidlich übereinstimmt. Einem berechneten Verhältnis der ersten Homologisierungsprodukte Propyljodid und Pentyljodid von 1.5 entspricht ein beobachtetes von 1.6.

		ber. (mmol)	gef. (mmol)
Ethyljodid	1.11 + 0.12 + 0.27 + 7.64 (Überschuß)	= 9.14	9.47
Propyljodid	1.11 + 0.12 + 0.54	= 1.77	1.46
Butyljodid	1.11 + 0.27 + 3.81 (Halogen- Metall-Austausch-Anteil)	= 5.19	6.69
Pentyljodid	1.11 + 0.12	= 1.23	0.93
Hexyljodid	0.12	= 0.12	0.21

B. Versuche zum Zerfall der Zinkcarbenoide

1. Kinetische Messungen mit Iodmethylzinkiodid

a) Erste Messung (Abb. 2)

5.00 ml (8.33 mmol) ether. 1.67 M Ethylzinkiodids wurden mit 0.70 ml (9.2 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol in 10 ml Diethylether gemischt und 20 min bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Darauf wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und hydrolysiert. Das überschüssige Methyleniodid zeigte im Gaschromatogramm eine Peakfläche von $PA = 4.21$ (Probe Nr. 1). Daß Ethylzinkiodid vollständig in Iodmethylzinkiodid übergeführt wurde, bewies die gefundene Ethyliodid-Menge von 8.3 mmol. Zu bestimmten Zeiten wurden mit Hilfe von Spritzen Proben (ca. 0.5 ml) gezogen, bei denen vorhandenes Zinkcarbenoid mit wasserfreier, ether. Iodlösung abgefangen wurde. Das dabei gebildete Diiodmethan wurde gaschromatographisch bestimmt. Nach 115 h wurde wiederum eine Probe hydrolysiert und für Diiodmethan eine Peakfläche von $PA = 4.29$ (Probe Nr. 14) gefunden. Das im Überschuß eingesetzte Methyleniodid war also nicht in unbekannter Weise in den Zerfall des Iodmethylzinkiodids einbezogen worden. Der Ethyliodid-Wert von 8.1 mmol bewies, daß auch das bei der Darstellung von Iodmethylzinkiodid gebildete Ethyliodid nicht mit dem Zinkcarbenoid reagierte. Die Nullzeit wurde auf den Zeitpunkt der zweiten Probenahme (erste Iodolyse) festgelegt. Die Anfangskonzentration an $\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}$ ergibt sich aus 8.00 mmol CH_2I_2 . Tab. 75 enthält die Daten der KGC-Analyse, Tab. 74 diejenigen für die Auswertung nach zweiter Reaktionsordnung (Abb. 2). Bei einem Totalvolumen

Tab. 74. Kinetik der Zerfallsreaktion von Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C. KGC-Bestimmung des Zinkcarbenoids als Diiodmethan (Werte der Tab. 75); ad Abb. 2.

Probe Nr.	Zeit (min)	Diiodmethan			% ICH ₂ zn	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	
		$\overline{PA}$	$\overline{PA} - 4.29$	mmol		$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C_0}$
2	0	83.90	79.61	8.00	100.0	0	
3	58	73.49	69.20	6.95	86.9	0.302	
4	118	65.47	61.18	6.14	76.9	0.606	
5	178	62.43	58.14	5.84	73.0	0.740	
6	298	53.98	49.69	4.99	62.4	1.206	
7	388	44.91	40.62	4.08	51.0	1.922	
8	605	37.07	32.78	3.29	41.2	2.863	
9	909	31.72	27.43	2.75	34.5	3.818	
10	1138	26.06	21.77	2.19	27.4	5.306	
11	1498	23.95	19.66	1.97	24.7	6.122	
12	2671	15.51	11.22	1.13	14.1	12.159	

von 16.0 ml errechnet sich $(ICH_2ZnI)_0 = 0.500$ M aus dem Diiodmethan-Wert der Probe 2 abzüglich der am Versuchsende vorhandenen Konzentration. Aus der graph. Auftragung von Abb. 2 ergibt sich $k_2 = 7.5 \cdot 10^{-5}$ l/mol s.

Tab. 75. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub: 4 cm/min; ad Tab. 74.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
1	Ethyliodid	14.20	10.30	64	258.2	260.1	4.75	7.92
		13.92	5.18	128	262.0			
	Toluol	21.25	7.52	64	258.2		1.00	
		20.90	6.80	64				
	Diiodmethan	49.10	3.40	1	4.21	4.21	26.9	0.42
2	Ethyliodid	13.95	10.92	16	256.0	256.0	4.75	7.79
		13.98	10.40	16	255.9			
	Toluol	20.89	14.71	8	258.2		1.00	
		20.97	13.99	8				
	Diiodmethan	48.38	2.03	8	82.52	83.9	26.9	8.43
		48.32	4.01	4	85.27			
3	Ethyliodid	14.00	9.66	16	254.5	253.3	4.75	7.71
		14.00	9.70	16	252.0			
	Toluol	20.92	13.12	8	258.2		1.00	
		20.92	13.30	8				
	Diiodmethan	48.38	3.21	4	73.05	73.49	26.9	7.38
		48.43	3.29	4	73.93			
4	Ethyliodid	14.21	9.59	16	250.1	250.1	4.75	7.62
	Toluol	21.30	13.21	8	258.2		1.00	
		21.50	13.60	8				
	Diiodmethan	49.30	2.90	4	65.60	65.47	26.9	6.57
		49.65	2.98	4	65.33			
5	Ethyliodid	14.32	10.62	16	234.9	232.4	4.75	7.08
		14.31	10.40	16				
	Toluol	21.42	15.61	8	258.2		1.00	
		21.47	15.54	8				
	Diiodmethan	49.60	3.18	4	60.90	62.43	26.9	6.27
		49.60	3.34	4	63.96			
6	Ethyliodid	14.30	11.38	16	253.2	249.6	4.75	7.60
		14.32	11.67	16	246.1			
	Toluol	21.50	15.44	8	258.2		1.00	
		21.50	16.31	8				
	Diiodmethan	49.74	2.67	4	51.65	53.98	26.9	5.42
		49.65	3.08	4	56.30			

Fortsetzung Tab. 75.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol	
7	Ethyliodid	14.30	9.50	16	258.2	258.4	4.75	7.92	
		14.22	9.03	16	258.5				
	Toluol	21.43	12.26	8	258.2		1.00		
		21.41	11.98	8					
	Diiodmethan	49.69	3.72	2	43.92	44.91	26.9	4.51	
		49.70	3.67	2	45.90				
8	Ethyliodid	14.41	10.52	16	269.1	269.6	4.75	8.21	
		14.39	10.58	16	270.2				
		14.48	10.26	16	269.5				
	Toluol	21.65	13.38	8	258.2		1.00		
		21.68	13.42	8					
		21.68	13.13	8					
	Diiodmethan	50.15	3.20	2	35.60	37.07	26.9	3.72	
		50.18	3.30	2	36.74				
		50.28	3.41	2	38.88				
	9	Ethyliodid	14.48	10.53	16	250.1	253.4	4.75	7.72
			14.50	10.81	16	245.2			
			14.40	10.30	16	264.8			
Toluol		21.71	14.50	8	258.2		1.00		
		21.88	15.09	8					
		21.62	13.38	8					
Diiodmethan		50.45	6.30	1	32.59	31.72	26.9	3.19	
		50.52	6.53	1	32.25				
		50.12	5.42	1	30.31				
10		Ethyliodid	14.49	9.62	16	269.7	268.4	4.75	8.17
			14.50	9.17	16	268.2			
			14.50	9.40	16	267.3			
	Toluol	21.70	12.30	8	258.2		1.00		
		21.79	11.75	8					
		21.78	12.09	8					
	Diiodmethan	50.41	4.20	1	25.60	26.06	26.9	2.62	
		50.55	4.08	1	26.00				
		50.45	4.30	1	26.59				
	11	Ethyliodid	14.52	12.80	16	263.3	262.8	4.75	8.00
			14.58	13.03	16	267.9			
			14.51	13.47	16	257.2			
Toluol		21.80	16.72	8	258.2		1.00		
		21.83	16.78	8					
		21.80	18.00	8					
Diiodmethan		50.52	5.32	1	23.80	23.95	26.9	2.41	
		50.45	5.31	1	23.60				
		50.44	5.89	1	24.44				

Fortsetzung Tab. 75.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
12	Ethyliodid	14.40	17.10	16	264.6	262.9	4.75	8.01
		14.42	12.28	16	261.9			
		14.45	12.30	16	262.6			
	Toluol	21.68	11.08	16	258.2		1.00	
		21.70	16.09	8				
		21.71	16.10	8				
	Diiodmethan	50.24	4.69	1	15.83	15.51	26.9	1.56
		50.33	3.31	1	15.40			
		50.40	3.29	1	15.31			
14	Ethyliodid	14.61	12.18	16	256.0	253.2	4.75	7.71
		14.63	12.03	16	250.5			
	Toluol	21.98	16.33	8	258.2		1.00	
		22.02	16.48	8				
	Diiodmethan	51.28	0.87	1	4.01	4.29	26.9	0.43
		51.29	1.00	1	4.56			

b) Zweite Messung (Abb. 2)

In einem zweiten Versuch wurden bei $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 15 ml (25.1 mmol) etherisches 1.67 M Ethylzinkiodid mit 2.00 ml (25.1 mmol) Methyliodid und 774.6 mg Toluol als internem Standard in 20 min umgesetzt. In einer anschließend entnommenen Probe war nach Hydrolyse durch KGC selbst bei höchster elektronischer Verstärkung kein Diiodmethan nachweisbar (Probe Nr. 1). Der Ethyliodid-Wert als Indiz für vollständigen Halogen-Metall-Austausch zwischen Ethylzinkiodid und Diiodmethan betrug 25.1 mmol. Wie oben wurde nun durch Probenziehen und Abfangen mit Iod das Absinken der Zinkcarbenoid-Konzentration verfolgt (Tab. 76 und 77).

Zum gewählten Nullpunkt (Probe Nr. 2) beträgt die Anfangskonzentration des Iodmethylzinkiodids 22.8 mmol in 17.9 ml, 1.274 M

entsprechend. Graphisch (Abb. 2) wird aus den Daten der Tab. 76 ermittelt $k_2 = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol s.}$

Tab. 76. Kinetik der Zerfallsreaktion von Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C . KGC-Bestimmung des Zinkcarbenoids als Diiodmethan (Werte der Tab. 77); ad Abb. 2.

Probe Nr.	Zeit (min)	Diiodmethan $\overline{\text{PA}}$ mmol		% ICH_2Zn	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
2	0	227.53	22.8	100.0	0
3	12	209.09	21.00	91.9	0.0675
4	40	183.14	18.4	80.5	0.188
5	80	172.30	17.3	75.7	0.250
6	112	159.37	16.0	70.0	0.334
7	172	125.45	12.6	55.1	0.636
8	215	120.76	12.1	53.1	0.694
9	278	102.18	10.3	44.9	0.953
10	360	82.99	8.33	36.5	1.364
11	444	70.60	7.09	31.0	1.740
12	511	62.55	6.28	27.5	2.065
13	595	56.27	5.65	24.7	2.383
14	1357	23.00	2.31	10.1	6.964

Tab. 77. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C; Papiervorschub: 4 cm/min; ad Tab. 76.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol	
1	Ethyliodid	13.30	11.89	128	887.1	879.9	4.75	26.8	
		13.30	11.69	128	872.7				
	Toluol	20.04	13.78	64	774.6	1.00			
		20.00	13.80	64					
	Diiodmethan	-	-	1	nicht nachweisbar				
2	Ethyliodid	13.42	14.00	16	906.1	878.6	4.75	26.8	
		13.40	14.57	16	896.6				
		13.40	17.64	16	833.1				
	Toluol	20.28	7.92	16	774.6	1.00			
		20.20	16.70	8					
		20.20	10.88	16					
	Diiodmethan	47.12	2.14	8	243.2	227.5	26.9	22.9	
		47.03	4.17	4	225.2				
		47.13	2.58	8	214.3				
	3	Ethyliodid	13.41	21.42	16	848.6	843.2	4.75	25.7
			13.43	10.09	32	837.7			
Toluol		20.20	12.98	16	774.6	1.00			
		20.21	12.40	16					
Diiodmethan		47.15	2.97	8	206.9	209.1	26.9	21.0	
		47.15	2.90	8	211.3				
4	Ethyliodid	13.32	7.70	32	900.4	908.5	4.75	27.7	
		13.37	8.61	32	916.6				
	Toluol	20.03	8.81	16	774.6	1.00			
		20.10	9.68	16					
	Diiodmethan	46.63	3.48	4	178.1	183.1	26.9	18.4	
		46.92	4.03	4	188.2				
5	Ethyliodid	13.21	9.10	32	858.9	857.6	4.75	26.1	
		13.23	8.81	32	856.4				
	Toluol	19.93	10.88	16	774.6	1.00			
		19.93	10.58	16					
	Diiodmethan	46.42	4.10	4	170.0	172.3	26.9	17.3	
		46.49	4.09	4	174.6				
6	Ethyliodid	13.13	13.11	32	826.3	817.9	4.75	24.9	
		13.19	13.50	32	820.1				
		13.12	12.02	32	807.3				

Fortsetzung Tab. 77.

Probe Nr.	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol		
7	Toluol	19.80	16.30	16	774.6	1.00			
		19.81	16.98	16					
		19.78	15.30	16					
	Diiodmethan	46.20	5.48	4	151.9	159.4	29.6	16.0	
		46.20	6.02	4	160.1				
		46.10	5.63	4	166.9				
	Ethyliodid	13.10	10.25	32	887.2	883.7	4.75	26.9	
		13.06	9.08	32	896.4				
		13.08	10.12	32	867.5				
	Toluol	19.72	11.89	16	774.6	1.00			
		19.65	10.43	16					
		19.70	12.00	16					
Diiodmethan	45.83	3.18	4	120.4	125.5	26.9	12.6		
	45.82	2.88	4	124.7					
	45.79	3.50	4	131.3					
8	Ethyliodid	13.30	10.07	32	871.5	841.4	4.75	25.6	
		13.12	11.90	32	830.3				
	Toluol	19.99	11.91	16	774.6	1.00			
		19.79	14.72	16					
	Diiodmethan	46.54	3.20	4	121.1	120.8	26.9	12.1	
		46.08	3.93	4	120.4				
	9	Ethyliodid	13.09	7.81	32	880.1	867.8	4.75	26.4
			13.08	7.68	32	859.5			
			13.07	7.98	32	863.8			
Toluol		19.69	9.14	16	774.6	1.00			
		19.68	9.20	16					
		19.69	9.50	16					
Diiodmethan		45.76	2.11	4	103.9	102.2	26.9	10.3	
		45.73	2.11	4	103.2				
		45.75	2.10	4	99.46				
10		Ethyliodid	13.08	7.40	32	907.1	896.6	4.75	27.3
			13.05	6.52	32	889.8			
			13.03	6.96	32	892.8			
	Toluol	19.68	8.40	16	774.6	1.00			
		19.70	7.52	16					
		19.72	7.98	16					
	Diiodmethan	45.80	1.51	4	81.01	83.0	26.9	8.33	
		45.75	1.45	4	86.71				
		45.85	1.44	4	81.25				

Fortsetzung Tab. 77.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol	
11	Ethyliodid	13.12	7.91	32	872.0	873.7	4.75	26.6	
		13.11	7.68	32	883.6				
		13.08	7.52	32	865.6				
	Toluol	19.72	9.35	16	774.6		1.00		
		19.79	8.92	16					
		19.78	8.90	16					
	Diiodmethan	45.90	3.00	2	72.3	70.6	26.9	7.09	
		45.90	2.69	2	67.7				
		45.95	2.84	2	71.8				
12	Ethyliodid	13.03	8.82	32	869.0	876.5	4.75	26.7	
		13.03	8.19	32	865.2				
	Toluol	19.70	10.40	16	774.6		1.00		
		19.70	9.70	16					
	Diiodmethan	45.82	2.90	2	62.80	62.6	26.9	6.28	
		45.88	2.68	2	62.30				
	13	Ethyliodid	13.10	7.89	32	880.2	890.7	4.75	27.1
			13.10	7.57	32	885.1			
			13.09	7.18	32	906.9			
Toluol		19.73	9.22	16	774.6		1.00		
		19.68	8.82	16					
		19.70	8.15	16					
Diiodmethan		45.90	2.32	2	56.69	56.3	26.9	5.65	
		45.90	2.11	2	54.02				
		45.88	4.20	1	58.11				
14	Ethyliodid	13.18	9.70	32	882.1	875.8	4.75	26.7	
		13.12	10.02	32	885.8				
		13.12	10.60	32	859.4				
	Toluol	19.87	11.30	16	774.6		1.00		
		19.82	11.60	16					
		19.88	12.61	16					
	Diiodmethan	46.38	2.28	1	22.80	23.0	26.9	2.31	
		46.38	2.35	1	22.95				
		46.30	2.60	1	23.25				

2. Kinetik des Bis(iodmethyl)zink-Zerfalls

In 38 min wurden bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 10.1 ml (10.8 mmol) ether.
1.07 M Diethylzinks zum Gemisch von 5.813 g (21.7 mmol) Diiod-

methan und 258.2 mg Toluol in 29.3 ml Diethylether zugetropft. Eine hydrolysierte Probe lieferte einen Flächenwert für überschüssiges Diiodmethan von $\overline{PA} = 1.02$. Danach wurden zu bestimmten Zeiten Proben der Reaktionslösung entnommen, der Iodolyse unterworfen und KGC-analysiert.

Tab. 78. Kinetik des Zerfalls von Bis(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C. KGC-Bestimmung des Zinkcarbenoids als Diiodmethan (Werte der Tab. 80); ad Abb. 3.

Probe Nr.	Zeit (min)	Diiodmethan			% ICH ₂ zn
		$\overline{PA}$	$\overline{PA} - 1.02$	mmol	
1	0	211.57	210.6	20.3	100.0
2	47	160.09	159.1	15.3	76.0
3	167	112.72	111.7	10.8	53.1
4	287	99.00	97.98	9.44	46.5
5	497	80.63	79.61	7.67	37.8
6	708	71.23	70.21	6.76	33.4
7	1024	60.60	59.58	5.74	28.3
8	1367	49.52	48.50	4.67	23.0
9	2087	35.70	34.68	3.34	16.5

Die Anfangskonzentration des zunächst als Bis(iodmethyl)zink vorliegenden I-CH₂-zn wurde mit [Diiodmethan]₀ zum Zeitpunkt der ersten Iodolyse-Probe gleichgesetzt, d.i. 20.3 mval in 41.4 ml = 0.245 M Bis(iodmethyl)zink. Die Daten der Tab. 78, nach 2. Reaktionsordnung ausgewertet, ergeben keine Gerade. Daher wurde die RG-Konstante für den Zerfall von Bis(iodmethyl)zink aus der An-

fangssteigung der Zerfallskurve entnommen. Unter der Voraussetzung, daß auch Bis(iodmethyl)zink in einer Reaktion 2. Ordnung zerfällt, erhält man so $k_2 = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s.}$

Nach der ersten Halbreaktionszeit (235 min) liegt 100 % Iodmethylzinkiodid vor. Vereinfachend wird dabei eine extreme Lage des Schlenk-Gleichgewichts angenommen. Die aus der graph. Auftragung der Abb. 3 bei 235 min ermittelte Konzentration des Diiodmethans wurde mit 100 % Iodmethylzinkiodid zur Zeit null gleichgesetzt; $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.245 \text{ M.}$ Das weitere Absinken der Diiodmethan-Konzentration (Tab. 79) wurde gemäß Abb. 4 nach der zweiten Ordnung ausgewertet und lieferte aus der Geradensteigung $k_2 = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol s.}$

Tab. 79. Kinetik der Zerfallsreaktion des Iodmethylzinkiodids (50-proz. Zerfall von Bis(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C. KGC-Bestimmung des Zinkcarbenoids als Diiodmethan (Werte der Tab. 80); ad Abb. 4.

Probe Nr.	Zeit min min-235		Diiodmethan mmol	% ICH_2zn	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
		0	10.14	100.0	0
4	287	52	9.44	93.1	0.303
5	497	262	7.67	75.6	1.315
6	708	473	6.76	66.7	2.042
7	1024	789	5.74	56.6	3.130
8	1367	1132	4.67	46.1	4.783
9	2087	1852	3.34	32.9	8.312

Tab. 80. KGC-Analyse: Golaysäule Silikon SE 30, 25m; Säulentemp. 75°C, Injektionstemp. 150°C; Papiervorschub 4 cm/min; ad Tab. 78 und 79.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol	
1	Ethyliodid	13.49	15.50	32	730.1	717.2	4.95	22.8	
		13.45	15.75	32	704.4				
	Toluol	20.40	7.25	16	258.2	211.6	1.00	20.4	
		20.38	7.62	16					
	Diiodmethan	47.90	5.08	8	212.4		25.8		
		47.92	5.29	8	210.7				
2	Ethyliodid	-	-	-	-	686.6	4.95	21.8	
		13.48	18.52	32	686.6				
	Toluol	20.40	8.75	16	258.2	160.1	1.00	15.4	
		20.41	9.20	16					
	Diiodmethan	48.03	4.78	8	166.1		25.8		
		47.90	4.68	8	154.1				
3	Ethyliodid	13.50	17.95	32	688.4	681.6	4.95	21.6	
		13.48	18.85	32	674.9				
	Toluol	20.38	8.92	16	258.2	112.7	1.00	10.9	
		20.38	9.54	16					
	Diiodmethan	47.65	3.41	8	115.4		25.8		
		47.62	3.48	8	110.0				
4	Ethyliodid	13.70	20.88	32	683.9	678.5	4.95	21.5	
		13.49	20.90	32	673.0				
	Toluol	20.61	10.48	16	258.2	99.0	1.00	9.5	
		20.39	10.61	16					
	Diiodmethan	48.00	6.88	4	98.69		25.8		
		47.64	3.49	8	99.22				
5	Ethyliodid	13.48	18.42	32	692.3	692.7	4.95	22.0	
		13.48	18.42	32	693.0				
	Toluol	20.33	9.11	16	258.2	80.6	1.00	7.77	
		20.31	9.11	16					
	Diiodmethan	47.67	5.00	4	83.07		25.8		
		47.48	4.74	4	78.18				
6	Ethyliodid	13.50	16.38	32	698.0	693.9	4.95	22.0	
		13.50	16.98	32	689.8				
	Toluol	20.40	8.02	16	258.2		1.00		
		20.38	8.42	16					

Fortsetzung Tab. 80.

Probe Nr.		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
7	Diiodmethan	47.60	7.08	2	66.48	71.2	25.8	6.86
		47.58	8.49	2	75.98			
	Ethyliodid	13.51	17.34	32	691.0	679.4	4.95	21.6
		13.42	18.09	32	667.9			
	Toluol	20.38	8.59	16	258.2	1.00		
		20.36	9.22	16				
8	Diiodmethan	47.50	6.57	2	57.53	60.6	25.8	5.84
		47.48	7.80	2	63.67			
	Ethyliodid	13.41	21.45	32	684.0	669.3	4.95	21.2
		13.41	21.23	32	654.5			
	Toluol	20.20	10.75	16	258.2	1.00		
		20.20	11.12	16				
9	Diiodmethan	47.20	7.25	2	50.86	49.5	25.6	4.77
		47.02	7.13	2	48.17			
	Ethyliodid	13.79	18.92	32	612.9	618.9	4.95	19.6
		13.53	21.90	32	625.0			
	Toluol	20.68	10.63	16	258.2	1.00		
		20.42	11.99	16				
	Diiodmethan	47.67	4.77	2	33.38	35.7	25.6	3.44
		47.52	6.07	2	38.02			

3. Zerfallskinetik des Simmons-Smith-Reagens (homogene Lösung)

Das Simmons-Smith-Reagens wurde in einem 100 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Teflon-Magnetstäbchen, Rückflußkühler und Membran, unter Stickstoff in 10 h bei leichtem Sieden des Diethylethers (75 ml) aus 17.0 g (63.4 mmol) Diiodmethan und 11.3 g (173 mmol) Zink-Kupfer-Paar dargestellt. Nach Abkühlen auf 0°C setzte sich in 1 h überschüss. Metall auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ab. Die überstehende, farblose und klare Reaktionslösung wurde mit-

tels einer mit Stickstoff gespülten 50 ml-Pipette in ein ebenfalls mit Stickstoff gespültes und auf 0°C gekühltes Schlenk-kölbchen übergeführt. Zu bestimmten Zeiten wurden mit einer Vollpipette 2 ml der homogenen Reaktionslösung entnommen und unter Stickstoff in einem Rundkölbchen etherischer 0.045 M Iodlösung (Überschuß) zugesetzt. Das überschüssige Iod wurde mit 0.1 N Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Die eingestellte, etherische Iodlösung wurde vor jeder Probenahme auf ihren Titer geprüft.

Tab. 81. Zerfallskinetik des homogenen Simmons-Smith-Reagens in Diethylether bei 0°C; iodometrische Bestimmung des Zinkcarbenoids. Experimentelle Daten ad Abb. 5.

Probe Nr.	Reaktions- zeit in h	vorgelegte Iodlösung mval	Verbrauch an 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ml	I-CH ₂ -zn	
				mol/l	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
1	0	1.776	5.25	0.313	0
2	12.0	1.776	5.86	0.298	0.164
3	36.0	1.780	6.48	0.283	0.337
4	60.0	1.780	7.14	0.267	0.555
5	84.0	1.780	7.74	0.252	0.779
6	132.0	1.780	8.70	0.228	1.199
7	140.0	2.053	11.26	0.232	1.117
8	157.1	1.029	1.60	0.217	1.405
9	180.6	1.034	2.17	0.204	1.698
10	205.0	1.034	2.71	0.191	2.044
11	229.0	1.041	3.31	0.178	2.437
12	253.5	1.041	3.83	0.165	2.882
13	301.6	1.055	4.56	0.150	3.478

4. Bis(iodmethyl)zink und Diazoessigsäuremethylester

12 mmol Bis(iodmethyl)zink reagierten mit 20 mmol Diazoessigsäuremethylester in Diethylether in 5 h bei Raumtemperatur. Nach der Hydrolyse fand man ca. 20 % Acrylsäuremethylester, der auf zwei Kapillarsäulen (Apiezon L, 25m und Silikon SE 30, 25m) durch Mischidentifizierung mit authent. Substanz nachgewiesen wurde.

C. Methylenierung von Olefinen mit Zinkcarbenoiden

1. Darstellung der Cyclopropan-Derivate

a) 1-Ethoxy-2,2-dimethyl-cyclopropan

Während 1 h wurden bei Raumtemp. 150 ml (0.25 mol) einer ether. 1.66 M Ethylzinkiodids mit 10 ml (0.25 mol) Diiodmethan umgesetzt. Man gab 25 ml (0.18 mol) 1-Ethoxyisobuten zu, ließ 10 h reagieren, hydrolysierte und trocknete die ether. Lösung über Kaliumcarbonat und Magnesiumsulfat. Die KGC-Analyse zeigte eine Ausb. von ca. 90 % an. Analysenreines Produkt wurde durch präparative KGC (Apiezon L, 6 m) erhalten. Farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 1170 und 1124 cm^{-1} (C-O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s. Abb. 12 und 13.

(KS 7) 3.897 mg Subst., 10.539 mg CO_2 , 4.330 mg H_2O ;

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (114.2)	Ber.	C	73.63	H	12.36
	Gef.	C	73.80	H	12.43

b) n-Pentylcyclopropan

wurde analog aus 0.25 mmol Ethylzinkiodid, 0.25 mmol Diiodmethan und 0.18 mmol 1-Hepten in Diethylether bei Raumtemp. dargestellt. Nach 15 h wurde das Reaktionsgemisch mit wäßr. Ammoniumchlorid hydrolysiert; das Produkt isolierte ich durch präparative KGC (Apiezon L, 4m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s. Abb. 14;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): s. Abb. 15.

(KS 15) 3.550 mg Subst., 11.160 mg CO_2 , 4.660 mg H_2O ;

C_8H_{12} (112.2)	Ber.	C	85.63	H	14.37
	Gef.	C	85.79	H	14.69

c) Norcaran

wurde nach SIMMONS und SMITH ⁴ aus 16.3 g (0.25 g-Atom) Zink-Kupfer-Paar, 14 ml (0.17 mol) Diiodmethan und 10 ml (0.125 mol) Cyclohexen in 20 ml Diethylether dargestellt. Nach 48 h bei Raumtemp. war kein Cyclohexen mehr vorhanden. Norcaran wurde durch präparative KGC (Apiezon L, 4m) gereinigt.

2. Zur Geschwindigkeit des Halogen-Metall-Austausches

a) Diethylzink und Diiodmethan

5.40 ml (5.73 mmol) ether. 1.06 M Diethylzink wurden bei 0°C in 10 sec zu 2.967 g (11.08 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol als Standard in 15 ml Diethylether zugegeben. Die Bildung der

Alkyljodide verfolgte man durch KGC entnommener Proben, die durch Hydrolyse (wäßr. Ammoniumchlorid) gewonnen wurden.

Tab. 82. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 150°C. Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 16.

Reaktions- zeit (min)	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	f _{exp.}	mmol
1 Ethyliodid	12.95	9.52	32	293.7	290.5	5.00	9.31
	12.93	15.21	32	287.3			
Propyliodid	14.68	1.62	2	3.54	3.48	4.00	0.08
	14.60	1.28	4	3.41			
Toluol	15.80	13.72	16	258.2	12.2	33.14	1.51
	15.71	11.25	32				
Diiodmethan	26.21	5.90	1	11.51			
	26.15	5.42	2	12.94			
2 Ethyliodid	12.98	9.45	32	328.1	332.2	5.00	10.7
	12.88	11.98	32	336.4			
Propyliodid	14.68	1.25	4	6.13	5.85	4.00	0.14
	14.60	1.40	4	5.57			
Toluol	15.80	12.22	16	258.2	1.79	33.14	0.22
	15.72	15.07	16				
Diiodmethan	26.38	0.88	1	1.94			
	26.38	0.91	1	1.63			
20 Ethyliodid	12.94	14.10	16	347.5	431.6	5.00	11.0
	12.95	11.85	32	335.7			
Propyliodid	14.62	1.92	2	6.68	6.55	4.00	0.15
	14.68	1.60	4	6.42			
Toluol	15.78	8.59	16	258.2			
	15.79	14.95	16				
Diiodmethan	26.1		1				

nur Spur

b) Ethylzinkiodid und Diiodmethan

7.40 ml (12.2 mmol) ether. 1.65 M Ethylzinkiodids wurden bei 0°C

in wenigen sec zu 3.061 g (11.43 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol in 13 ml Diethylether zugegeben. Nach 20 min war Diiodmethan selbst bei höchster elektronischer Verstärkung nicht mehr nachweisbar.

Tab. 83. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 150°C. Experimentelle Daten zu Tab. 17.

Reak- tions- zeit (min)		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol	
1	Ethyliodid	12.95	16.53	32	330.0	324.1	5.00	10.4	
		12.98	11.83	32	325.7				
		12.98	13.08	32	316.7				
	Propyliodid		nicht nachweisbar						
	Toluol	15.80	10.60	32	258.2				
		15.80	15.41	16					
		15.81	17.51	16					
	Diiodmethan	-	-	-	-	2.20	33.14	0.27	
		26.38	1.21	1	2.116				
		26.38	1.48	1	2.276				
3	Ethyliodid	12.98	11.08	32	347.7	343.3	5.00	11.0	
		12.92	9.15	32	338.9				
	Toluol	15.80	13.52	16	258.2				
		15.79	11.41	16					
	Diiodmethan	26.42	0.2	1	0.40	0.56	33.1	0.07	
		26.50	0.3	1	0.71				
	6	Ethyliodid	12.98	9.00	32	344.6	346.1	5.00	11.1
			12.91	12.32	32	340.0			
12.93			9.98	32	353.7				
Toluol		15.80	11.08	16	258.2				
		15.79	15.30	16					
		15.78	11.94	16					
Diiodmethan		1							
11		Ethyliodid	12.94	10.00	32	358.4	354.9	5.00	11.4
	12.90		17.90	32	351.5				
	Toluol	15.80	11.80	16	258.2				
		15.78	10.75	32					

Fortsetzung Tab. 83.

Reaktions- zeit (min)		t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
	Diiodmethan			1				nur Spur
20	Ethyljodid	12.98	10.39	32	362.8	356.6	5.00	11.4
		12.95	11.21	32	350.5			
	Toluol	15.80	12.15	16	258.2			
		15.75	13.58	16				

3. Kinetische Messungen mit Bis(iodmethyl)zink (ganze Umsatzkurven)

a) Apparatur (Abb. 32)

Für die kinetischen Messungen der Zeit-Umsatzkurven wurde ein 100 ml-Dreihalskolben mit Teflon-Magnet-Stäbchen benutzt; der Kolben trug an einem der äußeren Tuben über ein Hahn-Zwischenstück (Abb. 32-a) eine Stickstoffüberleitung (Abb. 32-d). Diese war über einen Zweigegehn sowohl mit der Ölpumpe wie auch mit der Stickstoffreinigungsanlage verbunden und an ihrem Auslaß mit einem weiteren Absperrhahn versehen. Der mittlere Tubus trug einen Tropftrichter mit Druckausgleich, während der dritte Tubus mit einem Hahn-Zwischenstück mit aufgesetzter Membran verschlossen war. Vor Benützung wurde die Apparatur dreimal evakuiert (Ölpumpe, Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff), ausgeflämmt und mit Stickstoff gefüllt. Die Reaktanden wurden unter Stickstoff in das Reaktionsgefäß eingebracht. Eine eingestellte, etherische Diethylzink-Lösung wurde mittels einer metallorganischen Bürette

(unter N_2) in den Tropftrichter dosiert. Danach wurde die gefüllte Apparatur in ein thermostatisiertes Wasserbad (mit Aluminiumfolie isolierte Kristallisierschale, magnetische Rührung) getaucht, das von einem Umwälzthermostaten über eine Kupferspirale geheizt wurde. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.1^\circ C$.

b) Cyclohexen (Erster Versuch der Tab. 18)

5.20 ml (5.53 mmol) etherisches 1.06 M Diethylzink wurden in 42 min zu 1 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 262.4 mg Toluol als internem Standard in 15 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ C$ zuge-
tropft. Nach weiteren 5 min wurden 11.0 ml (109 mmol) Cyclohexen in das Reaktionsgemisch injiziert. Von dieser Nullzeit an wurden zu bestimmten Zeiten mittels einer Spritze über die Membran des Reaktionsgefäßes Proben entnommen, in englumigen Reagenzgläsern hydrolysiert und gaschromatographiert. Die Tab. 85 dient als Beispiel für die KGC-Konzentrationsbestimmung.

Die Erzeugung von 5.53 mmol Bis(iodmethyl)zink in 32.5 ml Lösung entspricht einer Anfangskonzentration von 0.170 M. Der große Cyclohexen-Überschuß gestattet es, die Konzentration über den Reaktionsablauf hinweg mit einem Mittelwert von 3.17 M als konstant zu betrachten. Nach 1560 min fand man 10.7 mmol Norcaran, d.s. 97 % des Ethyliodids, das seinerseits einen oberen Schwellenwert für die Anfangskonzentration des Zinkcarbenoids bietet. Diese Norcaran-Ausb. nach langer Reaktionszeit wurde in der letzten Kolonne der Tab. 84 mit 100 % gleichgesetzt.

Tab. 84. Kinetik der Methylenierung von Cyclohexen durch Bis-(iodmethyl)zink bei 30°C in Diethylether. Experimentelle Daten zu Tab. 18, Abb. 6 und Abb. 10.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyljodid mmol	Diiodmethan mmol	Norcaran mmol	%
1	3	10.8	1.46	3.34	31.3
2	8	10.8	1.45	4.92	46.1
3	13	10.9	1.44	5.59	52.4
4	18	10.8	1.46	6.12	57.3
5	23	10.9	1.44	6.45	60.4
6	28	11.0	1.42	6.71	62.9
7	33	11.0	1.43	7.00	65.6
8	43	11.1	1.43	7.38	69.1
9	48	11.0	1.46	7.55	70.7
10	53	11.1	1.43	7.64	71.5
11	58	11.1	1.39	7.78	72.9
12	63	11.1	1.41	7.96	74.6
13	73	11.0	1.40	8.18	76.6
14	83	11.2	1.41	8.45	79.2
15	93	11.2	1.44	8.61	80.7
16	103	11.2	1.36	8.77	82.1
17	113	11.2	1.39	8.95	83.9
18	123	11.1	1.37	9.04	84.7
19	1560	11.0	1.30	10.67	100.0

Tab. 85. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp.
100°C, Injektionstemp. 150°C, Papiervorschub 4 cm/min.
Experimentelle Daten zu Tab. 84.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
1	Ethyliodid	12.30	11.40	64	347.6	347.0	4.87	10.83
		12.30	12.10	64	346.0			
	Toluol	15.68	13.50	32	262.4	262.4	1.00	
		15.70	14.38	32	262.4			
	Norcaran	17.40	6.70	64	289.0	289.2	1.11	3.34
		17.48	7.12	64	289.3			
	Diiodmethan	28.25	10.00	1	10.94	10.97	35.65	1.46
		28.32	10.70	1	11.00			
2	Ethyliodid	12.29	12.50	64	348.1	347.0	4.87	10.84
		12.29	12.32	64	346.1			
	Toluol	15.65	14.80	32	262.4	262.4		
		15.62	14.70	32	262.4			
	Norcaran	17.48	10.75	64	425.8	425.4	1.11	4.92
		17.42	10.65	64	424.0			
	Diiodmethan	28.25	11.02	1	11.02	10.89	35.65	1.45
		28.25	10.60	1	10.69			
3	Ethyliodid	12.30	12.46	64	352.9	348.0	4.87	10.88
		12.29	11.45	64	343.9			
	Toluol	15.62	14.59	32	262.4	262.4		
		15.70	13.68	32	262.4			
	Norcaran	17.40	12.10	64	484.8	483.5	1.11	5.59
		17.49	11.28	64	482.1			
	Diiodmethan	28.20	10.61	1	10.77	10.79	35.65	1.44
		28.30	10.00	1	10.80			
4	Ethyliodid	12.25	12.40	64	335.8	345.0	4.87	10.77
		12.24	9.83	64	354.4			
	Toluol	15.62	15.20	32	262.4	262.4		
		15.59	11.43	32	262.4			
	Norcaran	17.48	13.70	64	529.3	529.1	1.11	6.12
		17.40	10.32	64	528.9			
	Diiodmethan	28.20	11.33	1	11.04	11.00	35.65	1.46
		28.25	8.43	1	10.96			

Fortsetzung Tab. 85.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
5	Ethyliodid	12.30	13.05	64	348.0	348.7	4.87	10.89
		12.25	12.62	64	349.5			
	Toluol	15.70	15.42	32	262.4	262.4	1.00	
		15.60	14.88	32	262.4			
	Norcaran	17.49	14.72	64	558.1	557.5	1.11	6.45
		17.41	14.15	64	556.9			
	Diiodmethan	28.28	11.35	1	10.87	10.82	35.65	1.44
		28.20	10.80	1	10.76			
6	Ethyliodid	12.30	12.02	64	355.3	352.6	4.87	11.01
		12.25	11.50	64	350.0			
	Toluol	15.60	14.00	32	262.4	262.4	1.00	
		15.60	13.54	32	262.4			
	Norcaran	17.39	14.00	64	585.0	580.7	1.11	6.71
		17.30	13.41	64	576.4			
	Diiodmethan	28.25	10.19	1	10.81	10.67	35.65	1.42
		28.15	9.63	1	10.52			
7	Ethyliodid	12.30	10.90	64	350.2	350.6	4.87	10.95
		12.28	12.30	64	351.0			
	Toluol	15.60	12.88	32	262.4	262.4	1.00	
		15.52	14.55	32	262.4			
	Norcaran	17.40	13.29	64	604.0	605.6	1.11	7.00
		17.43	14.99	64	607.2			
	Diiodmethan	28.20	9.30	1	10.70	10.74	35.65	1.43
		28.20	10.52	1	10.77			
8	Ethyliodid	12.30	12.40	64	353.0	354.0	4.87	11.05
		12.25	10.94	64	355.0			
	Toluol	15.69	14.45	32	262.4	262.4	1.00	
		15.60	12.70	32	262.4			
	Norcaran	17.49	15.72	64	636.4	638.08	1.11	7.38
		17.40	13.88	64	639.7			
	Diiodmethan	28.25	10.42	1	10.65	10.72	35.65	1.43
		28.25	9.22	1	10.78			
9	Ethyliodid	12.29	11.85	64	358.2	353.1	4.87	11.02
		12.20	12.55	64	347.9			
	Toluol	15.55	13.72	32	262.4	262.4	1.00	
		15.69	14.72	32	262.4			
	Norcaran	17.40	15.29	64	654.4	652.9	1.11	7.55
		17.48	16.40	64	651.4			

Fortsetzung Tab. 85.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
10	Diiodmethan	28.28	10.19	1	11.08	11.00	35.65	1.46
		28.20	10.90	1	10.91			
	Ethyliodid	12.30	10.60	64	356.0	354.3	4.87	11.06
		12.26	12.40	64	352.5			
	Toluol	15.65	12.28	32	262.4	262.4	1.00	
		15.61	14.50	32	262.4			
11	Norcaran	17.40	13.90	64	660.5	660.5	1.11	7.64
		17.35	16.42	64	660.5			
	Diiodmethan	28.30	8.80	1	10.63	10.73	35.65	1.43
		28.15	10.62	1	10.83			
	Ethyliodid	12.30	12.40	64	355.2	356.8	4.87	11.14
		12.28	11.98	64	358.4			
	Toluol	15.65	14.40	32	262.4	262.4	1.00	
		15.61	13.80	32	262.4			
	Norcaran	17.41	16.60	64	673.0	673.3	1.11	7.78
		17.39	15.90	64	673.6			
	Diiodmethan	28.12	10.16	1	10.40	10.41	35.65	1.39
		28.30	9.68	1	10.43			
12	Ethyliodid	12.27	11.89	64	356.9	354.7	4.87	11.07
		12.22	11.30	64	352.5			
	Toluol	15.60	13.75	32	262.4	262.4		
		15.58	13.78	32	262.4			
	Norcaran	17.46	16.25	64	694.2	688.5	1.11	7.96
		17.35	16.10	64	682.8			
	Diiodmethan	28.22	10.11	1	10.91	10.62	35.65	1.41
		28.15	9.60	1	10.32			
13	Ethyliodid	12.22	12.60	64	352.8	352.3	4.87	11.00
		12.22	12.90	64	351.8			
	Toluol	15.60	14.68	32	262.4	262.4		
		15.52	15.15	32	262.4			
	Norcaran	17.40	17.82	64	710.6	707.5	1.11	8.18
		17.32	18.22	64	704.4			
	Diiodmethan	28.15	10.50	1	10.58	10.55	35.65	1.40
		28.20	10.70	1	10.52			
14	Ethyliodid	12.20	12.68	64	358.8	358.7	4.87	11.20
		12.22	12.80	64	358.6			
	Toluol	15.50	14.60	32	262.4	262.4	1.00	
		15.55	14.72	32	262.4			

Fortsetzung Tab. 85.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	f _{exp.}	mmol
15	Norcaran	17.36	18.20	64	732.7	730.8	1.11	8.45
	Diiodmethan	28.12	10.51	1	10.71	10.60	35.65	1.41
		28.10	10.41	1	10.48			
	Ethyliodid	12.20	11.50	64	359.9	357.9	4.87	11.17
		12.18	12.40	64	356.0			
	Toluol	15.50	13.20	32	262.4	262.4	1.00	
		15.55	14.32	32	262.4			
	Norcaran	17.30	16.84	64	747.3	744.67	1.11	8.61
		17.30	18.20	64	742.1			
	Diiodmethan	28.00	9.60	1	10.77	10.82	35.65	1.44
		28.10	10.50	1	10.87			
16	Ethyliodid	12.20	11.49	64	359.4	359.1	4.87	11.21
		12.18	12.38	64	356.8			
	Toluol	15.60	13.12	32	262.4	262.4	1.00	
		15.52	14.21	32	262.4			
	Norcaran	17.35	17.05	64	758.5	758.2	1.11	8.77
		17.30	18.41	64	757.9			
	Diiodmethan	28.08	9.10	1	10.24	10.24	35.65	1.36
		28.10	9.79	1	10.23			
	Ethyliodid	12.18	11.62	64	361.2	359.4	4.87	11.22
		12.20	11.05	64	357.6			
	Toluol	15.58	13.20	32	262.4	262.4	1.00	
		15.58	12.70	32	262.4			
17	Norcaran	17.32	17.60	64	777.9	774.1	1.11	8.95
		17.33	16.76	64	770.4			
	Diiodmethan	28.20	9.49	1	10.67	10.48	35.65	1.39
		28.20	8.80	1	10.29			
	Ethyliodid	12.15	6.00	128	353.3	354.8	4.87	11.08
		12.20	11.83	64	356.2			
	Toluol	15.58	13.90	32	262.4	262.4		
		15.52	13.70	32	262.4			
	Norcaran	17.30	9.30	128	779.8	781.8	1.11	9.04
		17.35	18.30	64	783.7			
	Diiodmethan	28.10	9.70	1	10.32	10.31	35.65	1.37
		28.10	9.50	1	10.30			

Fortsetzung Tab. 85.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
19	Ethyliodid	12.30	8.20	64	309.4	351.9	4.87	11.00
		12.21	11.56	64	351.9			
	Toluol	15.65	10.98	32	262.4	262.4	1.00	
		15.61	13.51	32	262.4			
	Norcaran	17.41	17.51	64	935.8	923.2	1.11	10.67
		17.39	10.52	128	910.5			
	Diiodmethan	28.30	6.70	1	9.09	9.78	35.65	1.30
		28.25	8.90	1	9.78			

c) Cyclohexen (zweiter Versuch der Tab. 18)

5.00 ml (5.30 mmol) etherisches 1.06 M Diethylzink wurden in 30 min zu 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 262.4 mg Toluol als internem Standard in 15 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ zugetropft. Dann wurden 30 ml Ether zur Reaktionslösung zugegeben, nach weiteren 3 min 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen injiziert; von diesem Zeitpunkt an verfolgte man die Bildung des Norcarans in entnommenen Proben, die wie üblich mit wäßr. Ammoniumchlorid hydrolysiert wurden. Tab. 86 faßt die Ergebnisse der KGC-Analyse zusammen.

Die Ethyliodid-Ausbeuten in Tab. 86 schwanken um den Erwartungswert von 10.6 mmol; in einem Volumen von 61.3 ml entspricht das $[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.0864 \text{ M}$. Die Cyclohexen-Konzentration beträgt nach Halbumsatz 1.53 M. Die nach 2.9 d (Nr. 27 der Tab. 86) vorliegende Norcaran-Ausb. von 94 % wurde als Endwert betrachtet und in der letzten Kolonne der Tab. 86 als 100 %-Wert eingesetzt.

Tab. 86. Kinetik der Methylenierung von Cyclohexen durch Bis-(iodmethyl)zink bei 30°C in Diethylether. Experimentelle Daten zu Abb. 7.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Diiodmethan mmol	Norcaran mmol	%
1	2	10.6	-	0.436	4.4
2	4	10.6	1.79	0.827	8.7
3	9	10.6	1.79	1.63	16.4
4	14	10.4	1.78	2.41	24.3
5	19	10.4	1.74	3.07	30.9
6	24	10.6	1.76	3.59	36.2
7	29	10.6	1.81	4.03	40.5
8	34	10.6	1.79	4.33	43.6
9	39	10.7	1.79	4.60	46.3
10	44	10.2	1.74	4.83	48.6
11	49	10.4	-	5.02	50.5
12	54	10.8	1.86	5.20	52.3
13	59	10.6	1.77	5.30	53.4
14	64	10.7	1.78	5.47	55.1
16	79	10.8	1.75	5.81	58.5
18	99	10.4	1.78	6.18	62.2
20	119	10.5	1.71	6.41	64.5
22	184	10.8	1.73	7.12	71.7
23	289	10.8	1.74	7.78	78.3
24	489	10.8	1.67	8.46	85.1
25	1344	10.6	1.65	9.53	95.9
26	2749	10.6	-	9.85	99.2
27	4199	10.4	-	9.93	100.0

d) Cyclohexen (Dritter Versuch der Tab. 18)

5 ml (5.36 mmol) etherisches 1.07 M Diethylzink wurden in 30 min zu 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 264.6 mg Toluol in 15 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ zugetropft. Man setzte 60 ml Ether zu und injizierte nach weiteren 20 min 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen. Probenahme und Auswertung erfolgten wie oben. Bei einem Anfangsvolumen von 91.3 ml errechnet man $[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.0587$ und für Cyclohexen den Halbumsatz-Wert 1.03 M. Nach 1.9 d (Probe 24) lagen 91 % Norcaran vor (Tab. 87).

Tab. 87. Kinetik der Methylenierung von Cyclohexen durch Bis-(iodmethyl)zink bei 30°C in Diethylether. Eperimентelle Daten zu Tab. 18 und 88 sowie Abb. 19.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyljodid mmol	Diiodmethan mmol	Norcaran mmol	%
1	5	10.7	1.49	0.489	4.9
2	10	10.7	1.55	0.966	9.7
3	20	10.6	1.54	1.82	18.3
4	30	10.6		2.53	25.5
5	35	10.8		2.81	28.3
6	40	10.7		3.07	30.9
7	50	10.6		3.51	35.3
8	60	10.6		3.90	39.3
9	70	10.7		4.23	42.5
10	80	10.8		4.46	44.9
11	90	10.6		4.68	47.1
12	100	10.6		4.88	49.2
13	110	10.9		5.06	51.0

Fortsetzung Tab. 87.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Diliodmethan mmol	Norcaran mmol	%
14	125	10.77		5.28	53.1
15	140	10.7		5.48	55.2
16	155	10.9		5.66	57.0
17	170	10.8		5.79	58.3
18	200	10.9		6.06	61.0
19	230	10.9	1.48	6.28	63.2
20	290	10.9		6.66	67.1
21	350	10.7		6.95	69.9
22	470	10.7		7.38	74.3
23	1230	10.9	1.39	8.77	88.3
24	2680	10.8		9.72	100.0

Laut graphischer Auftragung haben nach 105 min 50 % des vorhandenen Zinkcarbenoids abreagiert; praktisch liegt nun 100 % Iodmethylzinkiodid in der Lösung vor. Die prozentuale Bildung des Norcarans (letzte Spalte der Tab. 87) wird dabei mit dem Verbrauch des Zinkcarbenoids gleichgesetzt. In Tab. 88 wird nunmehr für die restliche zweite Reaktionshälfte % Norcaran mit dem Verbrauch von insgesamt 100 % Iodmethylzinkiodid gleichgesetzt.

Tab. 88. Experimentelle Daten zu Abb. 20.

Probe Nr.	Zeit (min)	Zeit (min-105.0)	Norcaran %
13	110	5	2.0
14	125	20	6.2
15	140	35	10.4
16	155	50	13.9
17	170	65	16.6
18	200	95	22.0
19	230	125	26.5
20	290	185	34.2
21	350	245	39.8
22	470	365	48.6
23	1230	1125	76.5

e) Cyclohexen (Vierter Versuch der Tab. 18)

5 ml (5.34 mmol) etherisches 1.07 M Diethylzink wurden in 30 min zu 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 264.6 mg Toluol in 15 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Nach Zugabe von 20 ml Ether überließ man noch 16 min der Reaktion und injizierte dann 20 ml (197 mmol) Cyclohexen. Versuchsdurchführung wie oben, Resultate in Tab. 89. Beim Gesamtvolumen von 61.3 ml beträgt $[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.0871$ und $[\text{Cyclohexen}] = 3.13 \text{ M}$. Nach 3 d fand man 94 % Norcaran.

Tab. 89. Kinetik der Methylenierung von Cyclohexen durch Bis-(iodmethyl)zink bei 30°C in Diethylether. Experimentelle Daten zu Tab. 18 und Abb. 10.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Diiodmethan mmol	Norcaran mmol	%
1	3	10.7	1.96	1.49	14.9
2	6	10.8		2.65	26.5
3	9	10.7		3.48	34.9
4	12	10.8	1.96	4.05	40.5
5	15	10.5		4.43	44.3
6	18	10.7	1.98	4.70	47.0
7	21	10.7		4.97	49.7
8	24	10.5		5.18	51.8
9	27	10.6		5.37	53.7
10	30	10.7		5.54	55.4
11	33	10.8		5.67	56.7
12	36	10.6		5.86	58.6
14	42	10.4		6.07	60.7
15	45	10.6		6.15	61.5
16	48	10.6		6.26	62.6
17	51	10.7		6.35	63.5
19	59	10.7		6.57	65.7
20	64	10.7		6.71	67.1
22	84	10.7		7.01	71.0
23	94	10.8		7.26	72.6
25	114	11.00		7.61	76.1
27	134	10.8		7.77	77.7
28	144	10.6		7.84	78.4
29	169	10.8		7.97	79.7
31	199	10.7		8.32	83.2
33	244	11.00		8.51	85.1
34	304	10.7		8.76	87.6
35	394	10.6		9.04	90.4
36	454	10.7	1.95	9.22	92.2
37	4320	10.4	1.72	10.0	100.0

f) Cyclohexen in Gegenwart von Luftsauerstoff

5 ml (5.25 mmol) etherische 1.05 M Diethylzink wurde zu 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 259.7 mg Toluol als internem Standard in 15 ml Diethylether in 37 min bei $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Mit dem Schutzgas (N_2) trieb man 50 ml Luft (0.45 mmol O_2) in 7 min aus einer 50 ml-Pipette in den Gasraum des Reaktionsgefäßes mit der Zinkcarbenoid-Lösung. Sodann wurden 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen injiziert und die zeitliche Zunahme von Norcaran wie üblich verfolgt (Tab. 90). Im Anfangsvolumen von 31.3 ml lag

Tab. 90. Kinetik der Methylenierung von Cyclohexen durch Bis-(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C in Gegenwart von Luftsauerstoff. Experimentelle Daten zu S. 73.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyljodid mmol	Diiodmethan mmol	Norcaran mmol	%
1	2	10.8	1.80	1.55	16.0
2	3.5	10.6		2.84	29.3
3	5.5	10.9		3.72	38.4
4	9.5	10.3		4.62	47.7
5	14.5	10.6		5.24	54.1
6	19.5	10.5		5.69	58.7
7	24.5	10.6		5.99	61.8
8	29.5	10.0		6.30	65.0
9	34.5	9.90		6.50	67.1
10	40	11.0		6.65	68.6
12	59.5	10.2		7.20	74.3
14	79.7	10.2		7.65	78.9
15	89.5	11.00		7.72	79.7
16	99.5	10.3		7.96	82.1
17	109.5	10.1		8.16	84.2
18	1440	10.6	1.72	9.69	100.0

$[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.168 \text{ M}$ vor; die mittlere Cyclohexen-Konzentration betrug 3.00 M . Nach 24 h (Probe 18 der Tab. 90) lagen 92 % Norcaran vor.

g) Cyclohexen bei 0°C (Versuch der Abb. 7)

In das mit einer Eichmarke versehene und mit Tropftrichter ausgestattete Schlenk-Kölbchen wurden 5 ml Diethylether, 0.500 ml (6.21 mmol) Diiodmethan und zwei Standards (254.4 mg Methylcyclohexan und 474.2 mg Nonan) eingefüllt. Der gerührten und auf 0°C gekühlten Lösung tropfte man in 25 min 10 ml (2.37 mmol) ether. 0.237 M Diethylzink zu. Nach weiteren 15 min wurde der kinetische Versuch durch Zugabe von 5 ml (49.3 mmol) Cyclohexen und Auffüllen mit Ether bis zur Eichmarke (22.1 ml gesamt) gestartet. Zu den angegebenen Zeiten wurden - nach Austausch des Tropftrichters gegen eine Gummimembran - dem Reaktionsgemisch mittels Spritzen Proben entnommen, hydrolysiert und KGC-analysiert (Tab. 91).

Nach 4 d wurde mit Methylcyclohexan bzw. Nonan als interne Standards die Ausbeute an Norcaran zu 86 % bzw. 87 % bestimmt. Im Totalvolumen von 22.1 ml betrug $[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.107 \text{ M}$ und $[\text{Cyclohexen}] = 2.180 \text{ M}$.

Tab. 91. Methylenierung des Cyclohexens durch Bis(iodmethyl)-
zink in Diethylether bei 0°C. Experimentelle Daten
zu Abb. 7.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Norcaran mmol	%
1	15	4.66	0.098	2.1
2	30	4.64	0.181	3.8
3	60	4.50	0.347	7.3
4	90	4.77	0.492	10.4
5	120	4.99	0.643	13.6
6	150	4.81	0.802	17.0
7	180	4.70	0.942	19.9
8	242	5.00	1.23	26.0
9	300	4.65	1.47	31.0
10	420	4.75	1.86	39.3
11	545	4.69	2.12	44.8
12	775	4.75	2.43	51.4
13	1037	4.53	2.53	53.5
14	1320	5.10	2.72	57.5
15	1550	4.80	2.78	58.8
16	1842	4.76	2.90	61.3
17	2195	4.67	3.12	66.0
18	2882	4.35	3.44	72.7

h) 1-Ethoxyisobuten

3.30 ml (3.58 mmol) etherisches 1.08 M Diethylzink wurden in
20 min zu 0.70 ml (9.03 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol
in 15 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ zugetropft. Man gab 43 ml
Diethylether zu und injizierte nach 15 min 10 ml (77.4 mmol)

1-Ethoxyisobuten. 3.58 mmol Bis(iodmethyl)zink zu Beginn in 72.3 ml entsprechen 0.0495 M; [Ethoxyisobuten] = 1.02 M bei Halbumsatz. Nach 17 h (Probe 10 der Tab. 92) belief sich die Ausb. an subst. Cyclopropan auf 94 %.

Tab. 92. Kinetik der Methylenierung von 1-Ethoxyisobuten durch Bis(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 70°C, Injektionstemp. 150°C; $f_{\text{exp.}} = 1.48$. Experimentelle Daten zu Tab. 21 und 93 sowie Abb. 16 und 19.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	1-Ethoxy-2,2-dimethyl- cyclopropan mmol	%
1	2	7.13	2.00	29.4
2	4	7.32	2.81	41.3
3	6.3	7.18	3.33	48.9
4	8	6.99	3.54	52.0
5	10	7.11	3.71	54.6
6	15	7.00	4.27	62.8
7	20	6.91	4.56	67.1
8	61	7.36	5.86	86.2
9	177	7.37	6.64	97.6
10	1008	7.25	6.80	100.0

Auch hier wurde angenommen, daß nach 50 % Umsatz (6.8 min) 100 % Iodmethylzinkiodid in der Lösung vorliegen. Mit 50 % Umsatz als neuem Nullpunkt und $[\text{ICH}_2\text{-Zn-I}]_0 = 0.0495 \text{ M}$ berechnete man aus den Proben Nr. 4 - 9 der Tab. 92 eine neue Umsatzkurve (Tab. 93).

Tab. 93. Zweite Hälfte des Versuchs der Tab. 92. Experimentelle Daten zu Abb. 23.

Probe Nr.	Zeit von Beginn (min)	zweite Hälfte (sec)	1-Ethoxy-2,2-dimethyl- cyclopropan %
4	8	70	4.0
5	10	190	9.2
6	15	490	25.6
7	20	790	34.2
8	61	3250	72.4
9	177	10210	95.2

i) 1-Ethoxyisobuten in Gegenwart von Diethylzink

In 20 min rührte man 4.30 ml (4.56 mmol) etherisches 1.06 M Diethylzink in 0.7 ml (9.03 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol in 15 ml Diethylether bei $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ein. Nach Zugabe von 59.4 ml Ether ließ man 20 min ausreagieren und fügte 10 ml (77.4 mmol) 1-Ethoxyisobuten und 4.00 ml (4.24 mmol) etherisches 1.06 M Diethylzink zusammen über den Tropftrichter dem Reaktionsgemisch zu. Zu bestimmten Zeiten wurden Proben gezogen und nach Hydrolyse KGC-analysiert (Tab. 94). Totalvolumen 93.7, $[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0 = 0.0478 \text{ M}$, $[\text{Ethoxyisobuten}] = 0.804 \text{ M}$. Ausb. an subst. Cyclopropan 89 % (Probe 14).

Tab. 94. Kinetik der Methylenierung von 1-Ethoxyisobuten durch Bis(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C. Experimentelle Daten zu Abb. 16.

Probe Nr.	Zeit	Ethyliodid	1-Ethoxy-2,2-dimethyl- cyclopropan	
	(min)	mmol	mmol	%
1	2.5	8.71	3.43	39.7
2	4.5	8.77	4.87	60.4
3	6.5	8.81	5.87	72.8
4	8.5	8.81	6.43	79.8
5	10.5	8.97	6.77	84.0
6	13.5	9.16	7.13	88.5
7	16.5	8.80	7.36	91.3
8	20.5	9.16	7.54	93.6
9	25.5	9.01	7.69	95.4
10	35.5	9.13	7.85	97.4
11	45.5	9.11	7.78	96.6
12	55.5	9.08	7.87	97.7
13	290.5	8.59	7.96	98.7
14	1205.5	9.16	8.06	100.0

k) 1-Hepten

In 20 min wurden 3.60 ml (3.70 mmol) etherisches 1.08 M Diethylzink zu 0.70 ml (9.03 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol in 17 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ zugetropft. Nach weiteren 5 min wurden 20 ml (142.8 mmol) 1-Hepten injiziert und durch KGC-Analyse der Proben die Bildung von Pentylcyclopropan verfolgt (Tab. 95).

Tab. 95. Kinetik der Methylenierung von 1-Hepten durch Bis-(iodmethyl)zink in Diethylether bei 30°C; KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 70°C, Injektionstemp. 140°C; $f_{\text{exp.}} = 1.08$. Experimentelle Daten zu Tab. 21 und 96 sowie Abb. 17 und 19.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Pentylcyclopropan mmol	%
1	5	7.43	1.03	15.2
2	15	7.41	2.41	35.8
3	25	7.34	3.10	46.1
4	35	7.17	3.51	52.1
5	50	7.41	3.86	57.4
6	65	7.35	4.18	62.1
7	80	7.46	4.31	64.0
8	95	7.30	4.60	68.3
9	110	7.33	4.72	70.1
10	125	7.26	4.86	72.1
11	140	7.29	4.95	73.5
12	155	7.37	5.04	74.8
13	170	7.39	5.26	78.1
14	185	7.44	5.27	78.3
15	245	7.50	5.55	82.5
16	305	7.53	5.79	85.9
17	425	7.37	6.17	91.6
18	1270	7.59	6.74	100.0

$[(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}]_0$ betrug 3.90 mmol in 41.3 ml, d.i. 0.0895 M; [Hepten] = 3.37 M bei Halbreaktion. In Probe 18 fand man 91 % Pentylcyclopropan, die für die Umsatzkurve mit 100 % gleichgesetzt wurden. Mit 50 % Umsatz als neuem Nullpunkt und $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.0895 \text{ M}$

berechnete man aus den Proben Nr. 4 - 17 der Tab. 95 eine neue Umsatzkurve (Tab. 96).

Tab. 96. Zweite Hälfte des Versuchs der Tab. 95. Experimentelle Daten zu Abb. 24.

Probe Nr.	Zeit (min)		Pentylcyclopropan %
	von Beginn	zweite Hälfte	
4	35	3	4.2
5	50	18	14.8
6	65	33	24.2
7	80	48	28.0
8	95	63	36.6
9	110	78	40.2
10	125	93	44.2
11	140	108	47.0
12	155	123	49.6
13	170	138	56.2
14	185	153	56.6
15	245	213	65.0
16	305	273	71.8
17	425	393	83.2

4. Kinetische Messungen mit Iodmethyl-zinkiodid

a) Cyclohexen (erster Versuch der Abb. 22)

10 ml (16.4 mmol) 1.64 M ether. Ethylzinkiodids wurden bei $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ zusammen mit 0.500 ml (6.62 mmol) Methyleniodid und 264.6 mg Toluol als internem Standard in 10 ml Diethylether 45 min lang gerührt. Daraufhin wurden 10 ml (98.64 mmol) Cyclohexen in das Reaktionsgemisch injiziert.

Tab. 97. Kinetik der Methylenierung des Cyclohexens durch Iodmethyl-zinkiodid in Diethylether bei 30°C . Experimentelle Daten zu Abb. 22 und 26.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Norcaran mmol	%
1	10	6.55	1.30	24.1
2	20	6.39	2.09	38.8
3	30	6.45	2.69	49.9
4	40	6.37	3.09	57.3
5	50	6.50	3.52	65.3
6	60	6.41	3.80	70.5
7	70	6.42	4.00	74.2
8	80	6.44	4.20	77.9
9	90	6.44	4.37	81.1
10	100	6.47	4.47	82.9
11	110	6.49	4.61	85.5
12	120	6.46	4.65	86.3
13	130	6.44	4.77	88.5
14	140	6.57	4.81	89.2
15	170	6.57	4.93	91.5
16	226	6.48	5.05	93.7
17	466	6.51	5.20	96.5
18	1200	6.58	5.39	100.0

Nach 1200 min betrug die Norcaran-Ausb. 84 %. Für die Aufzeichnung der Umsatzkurve wurde dieser Wert mit 100 % gleichgesetzt. Bei einem Gesamtvolumen von 30.8 ml belief sich $[\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}]_0$ auf 0.208 M und $[\text{Cyclohexen}]_0 = 3.20 \text{ M}$ bzw. 3.12 M nach Halbumsatz.

b) Cyclohexen (zweiter Versuch der Abb. 22)

5.00 ml (8.40 mmol) 1.68 M Ethylzinkiodids wurden mit 0.700 ml (9.10 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol (interner Standard) in 10 ml Diethylether 21 min bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Ether wurden nach weiteren 5 min 26.0 ml (256 mmol) Cyclohexen, das auf 30° vorthermostatisiert war, injiziert. Das Gesamtvolumen betrug 82.0 ml, womit sich $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.1024 \text{ M}$ und $[\text{Cyclohexen}]_0 = 3.13 \text{ M}$ bzw. 3.08 M nach Halbumsatz errechnen. Die Daten der Tab. 98 verraten eine Norcaran-Ausb. von 89 % am letzten Meßpunkt, die wie üblich für das Auftragen der Umsatzkurve mit 100 % gleichgesetzt wurde.

Tab. 98. Kinetik der Methylenierung des Cyclohexens durch Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C . Experimentelle Daten zu Abb. 20, 22 und 25.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid		Norcaran	
		mmol	mmol	% (gef.)	% (ber.) ^a
1	5	8.09	0.646	8.6	7.8
2	10	8.01	1.16	15.4	14.6
3	20	7.54	1.74	25.4	25.4
4	30	8.14	2.28	33.3	33.8

Fortsetzung Tab. 98.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid		Norcaran	
		mmol	mmol	% (gef.)	% (ber.) ^a
5	40	7.79	2.97	39.5	40.5
6	55	8.01	3.55	47.3	48.4
7	70	7.75	4.05	54.0	54.4
8	85	8.12	4.41	58.7	59.1
9	100	8.20	4.76	63.3	63.0
10	115	7.60	5.03	67.0	66.2
11	130	8.20	5.29	70.3	68.9
12	145	8.17	5.53	73.6	71.2
13	160	8.24	5.74	76.4	73.2
14	175	8.25	5.83	77.6	74.9
15	190	8.13	6.03	80.2	76.4
16	206	8.43	6.22	82.8	77.8
17	220	8.48	6.36	84.7	78.9
18	235	8.05	6.43	85.5	80.0
19	250	8.37	6.53	86.9	81.0
20	280	8.38	6.68	88.9	82.7
21	336	8.37	6.92	92.1	85.1
22	448	7.93	7.26	96.7	88.4
23	1305	8.43	7.51	100.0	95.7

^a % Norcaran berechnet nach 3. Reaktionsordnung mit $10^4 k_3 = 9.0 \text{ l}^2/\text{mol s}$

Die Umsatzkurve wird in Abb. 20 mit der des Bis(iodmethyl)zinks in der zweiten Reaktionshälfte (Vers. von S. 270) verglichen. Aus der Deckungsgleichheit der Umsatzkurven in Abb. 20 darf man noch nicht auf gleiche Geschwindigkeitskonstanten schließen. Gemäß Gl. (10) (S. 81) gilt für gleichen Umsatz:

$t_1/t_2 = \alpha_2/\alpha_1$, wobei in Gl. (9) definiert wird:

$$\alpha_n = k_3 [\text{Zn-carbenoid}]_n [\text{Cyclohexen}]_n$$

Es muß also gelten:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_{02} [\text{Cyclohexen}]_2}{[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_{01} [\text{Cyclohexen}]_1}$$

Einsetzen der Konzentrationen der Abb. 20 führt zu $\alpha_2/\alpha_1 = 5.38$, während die Zeitmaßstäbe $t_1/t_2 = 6.00$ betragen (Abweichung der k_3 -Werte 10 %). Daraus ergibt sich in der Tat die Identität des k_3 -Werts, der auf diese Weise allerdings nicht zahlenmäßig zu ermitteln ist.

c) 1-Ethoxyisobuten (Tab. 24, Abb. 23)

5.00 ml (8.43 mmol) 1.69 M ether. Ethylzinkiodids wurden mit 0.700 ml (9.10 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol als internem Standard in 10 ml Diethylether 20 min bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurden nach weiteren 10 min 10 ml (77.4 mmol gemäß Wägung) 1-Ethoxyisobuten in das Reaktionsgemisch injiziert. Im Totalvolumen von 46.0 ml betrug $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.183 \text{ M}$ und $[\text{Ethoxyisobuten}]_0 = 1.68 \text{ M}$ bzw. 1.59 M nach Halbumsatz. Eine Cyclopropan-Ausb. von 99 % reflektiert die hohe Aktivität des Methylen-Acceptors.

Tab. 99. Kinetik der Methylenierung des 1-Ethoxyisobutens durch Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C; KGC-Analyse wie in Tab. 92.

Probe Nr.	Zeit (sec)	Ethyljodid mmol	1-Ethoxy-2,2-dimethyl- cyclopropan	
			mmol	%
1	140	8.36	3.05	36.4
2	310	8.33	3.43	55.7
3	620	8.48	6.06	72.3
4	920	8.33	6.81	81.3
5	1220	8.39	7.23	86.3
13	5100	8.57	8.38	100.0

d) 1-Hepten (Tab. 25, Abb. 24)

5.00 ml (8.38 mmol) 1.68 M etherischen Ethylzinkiodids wurden mit 0.7 ml (9.10 mmol) Diiodmethan und 258.2 mg Toluol in 10 ml Diethylether 24 min bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 10.0 ml (71.4 mmol) 1-Hepten wurde die zeitliche Zunahme von Pentylcyclopropan verfolgt. Aus dem Gesamtvolumen von 26.0 ml ergeben sich $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.322 \text{ M}$ und $[\text{1-Hepten}]_0 = 2.75 \text{ M}$ bzw. 2.59 M nach Halbreaktion. Die Pentylcyclopropan-Ausb. wurde nach 38 h zu 96 % gefunden.

Tab. 100. Kinetik der Methylenierung des 1-Heptens durch Iodmethylzinkiodid in Diethylether bei 30°C. Experimentelle Daten zu Tab. 25 sowie Abb. 24 und 25.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Pentylcyclopropan mmol	%
1	5	8.36	0.318	3.9
2	15	8.36	0.823	10.2
3	25	8.27	1.26	15.6
4	35	8.27	1.63	20.2
5	45	8.41	1.95	24.1
6	60	8.43	2.36	29.3
7	75	8.38	2.72	33.6
8	90	8.21	3.09	38.2
9	105	8.43	3.40	42.1
10	120	8.21	3.68	45.5
11	150	8.17	4.23	52.3
12	183	8.30	4.65	57.5
13	221	8.40	5.10	63.1
14	284	8.45	5.72	70.8
15	343	8.13	6.22	76.9
16	465	8.71	6.84	84.7
17	1065	8.68	7.87	97.4
18	1562	8.45	8.05	99.6
19	2265	8.45	8.08	100.0

e) Simmons-Smith-Reagens und Cyclohexen (Abb. 26)

In das mit einer Eichmarke versehene Schlenkkölbchen, ausgestattet mit einem Magnetstäbchen und einem Tropftrichter, wurden 5 ml einer klaren Simmons-Smith-Lösung und 4 ml einer einge-

stellten etherischen Nonanolösung einpipettiert. Das Gemisch wurde 10 min auf 30°C thermostatisiert. Die komplexometrische Titration ergab, daß in 5 ml der filtrierten Simmons-Smith-Lösung 10.20 mmol Zinkverbindungen (Iodmethylzinkiodid und Zinkiodid) enthalten waren.

Sodann wurden über den Tropftrichter 10.00 ml (98.64 mmol) Cyclohexen zugesetzt, mit Ether bis zur Marke (22.08 ml) aufgefüllt und - nach Austausch des Tropftrichters gegen eine Gummimembran - zu bestimmten Zeiten der Reaktionslösung Proben entnommen, die hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert wurden.

Da in den Versuchen von Iodmethylzinkiodid und Cyclohexen Ausbeuten an Norcaran von 84 % und 89 % erhalten wurden, wird für diesen Versuch eine Ausbeute an Norcaran von 85 % angenommen und für die Festlegung der Umsatzkurve mit 100 % gleichgesetzt. Dies bedeutet, daß zu Beginn der Reaktion 6.90 mmol $\text{I-CH}_2\text{-Zn-I}$ vorgelegen haben. Da durch komplexometrische Titration für 5 ml der filtrierten Simmons-Smith-Lösung 10.20 mmol Zinkverbindungen gefunden wurden, muß diese Lösung zu Beginn der Reaktion 3.30 mmol Zinkiodid enthalten haben. Bei einem Gesamtvolumen von 22.08 ml errechnen sich $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.312 \text{ M}$, $[\text{Cyclohexen}]_0 = 4.34 \text{ M}$ und $[\text{ZnI}_2]_0 = 0.150 \text{ M}$.

Tab. 101. Kinetik der Methylenierung des Cyclohexens mit
Simmons-Smith-Reagens bei 30°C; KGC-Analyse:
Golaysäule Apiezon L, 50m, Säulentemp. 80°C, In-
jektionstemp. 140°C.

Probe Nr.	Zeit (min)	Diiodmethan PA	Norcaran mmol	%
1	2	10.94	0.356	6.1
2	6	10.87	0.877	15.0
3	8	10.88	1.10	18.8
4	10	10.58	1.31	22.3
5	15	10.63	1.81	30.9
6	20	10.64	2.23	38.0
7	25	10.45	2.61	44.6
8	30		2.93	50.0
9	50		3.85	65.6
10	60		4.18	71.4
11	80		4.67	79.7
12	100		5.01	85.4
13	116		5.16	88.1
14	165		5.54	94.4
15	900		5.86	100.0

f) Bis(iodmethyl)zink und Cyclohexen in Gegenwart von Zinkiodid

5 ml (5.35 mmol) einer 1.07 M ether. Diethylzink wurden zu 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und 259.7 mg Toluol als internem Standard in 25 ml Diethylether bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in 30 min zugetropft. 10 min später wurde ein Gemisch von 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen und 20 ml (20.6 mmol) ether. Zinkiodid injiziert und die zeitliche Zunahme von Norcaran wie üblich verfolgt (Tab. 101 a). Im Anfangsvolumen von 61.3 ml lag $[\text{ICH}_2\text{ZnI}]_0 = 0.175 \text{ M}$ vor; die mittlere Cyclohexen-Konzentration betrug 1.54 M und die Zinkiodid-Konzentration 0.249 M. Nach 72 h (Probe 23 der Tab. 101 a) lagen 80 % Norcaran vor.

Tab. 101 a. Kinetik der Methylenierung des Cyclohexens mit Iodmethylzinkiodid (dargestellt aus Bis(iodmethyl)-zink und Zinkiodid) bei 30°C ; KGC-Bedingungen wie Tab. 85. Experimentelle Daten ad Tab. 28 und Abb. 26.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyljodid mmol	Norcaran mmol	%
1	5	10.7	0.196	2.3
4	20	10.7	0.731	8.5
5	30	10.6	1.06	12.3
6	40	10.6	1.35	15.7

Fortsetzung Tab. 101 a.

Probe Nr.	Zeit (min)	Ethyliodid mmol	Norcaran	
			mmol	%
7	50	10.5	1.66	19.3
8	60	10.6	1.89	22.0
10	80	10.6	2.39	27.8
13	110	10.8	3.01	35.0
15	155	10.7	3.83	44.6
16	185	10.8	4.26	49.6
17	245	10.9	4.98	58.0
18	335	10.9	5.80	67.5
19	485	10.7	6.71	78.1
23	4320	10.5	8.59	100.0

5. Kinetische Messungen der Anfangsgeschwindigkeiten von Bis-(iodmethyl)zink bzw. Iodmethylzinkiodid mit Cyclohexen

a) Variation der Bis(iodmethyl)zink-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration (Tab. 19, Abb. 8)

Tab. 102. Einwaagen und Volumina der Versuche 1 - 3 der Tab. 19.

Reaktionskomponenten		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
$(C_2H_5)_2Zn$	mmol	0.248	0.485	1.238
	ml	1	2	5
CH_2I_2	mmol	1.068	1.068	3.204
	mg	268.2	268.2	804.54
Cyclohexen	mmol	24.4	24.4	24.4
	ml	2.47	2.47	2.47
Toluol	mg	6.24	6.24	6.24
	ml	2	2	2
Diethylether	ml	16	15	12
Totalvolumen in ml:		22.08	22.08	22.08
$(ICH_2)_2Zn$:	M	0.0112	0.0224	0.0561
Cyclohexen:	M	1.103	1.102	1.101

Ein mit Eichmarke versehenes Schlenkkölbchen wurde im Vakuum ausgeflämt und mehrmals mit trockenem Argon gespült, bevor Diethylether (Tab.102) eingefüllt wurde. Dazu gab man mit einer Agla-Spritze Methyleniodid und mit einer Pipette 2 ml (= 6.24 mg) einer eingestellten etherischen Toluol-Lösung. Diesem Gemisch, das bei 30°C ca. 5 min vorthermostatisiert wurde, tropfte man in 10 min das Diethylzink zu. Nach weiteren 5 min injizierte man mit einer Hamilton-Spritze 2.47 ml Cyclohexen, das ebenfalls auf 30°C vorthermostatisiert war. Während des Einspritzens von Cyclohexen wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Bezüglich des Auffüllens bis zur Marke, Austausch des Tropftrichters gegen einen Aufsatz mit Gummiseptum vgl. die Beschreibung weiter oben.

Sekunden später wurde das Reaktionskölbchen mit Ether mittels einer Spritze bis zur Eichmarke aufgefüllt. Das ursprünglich vorgelegte Ethervolumen war so bemessen, daß nach Zugabe aller Reaktionskomponenten weniger als 1 ml Ether zugegeben werden mußte. Zu den in Tab.103 angegebenen Zeiten wurden mit Spritzen durch eine Membran Proben des Reaktionsgemisches entnommen und in schmalen Reagenzgläsern mit wäß. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Aus der über der wäßr. Phase befindlichen Etherphase konnten direkt Proben für den Gaschromatographen entnommen werden.

Tab. 103. Kinetik der Reaktion des Bis(iodmethyl)zinks mit Cyclohexen bei 30°C. KGC-Analyse: Golaysäule 25m Apiezon L, Säulentemp. 80°C, Injektionstem. 120°C. Experimentelle Daten zu Abb. 8 und Tab. 19.

	Zeit (min)	Ethyliodid		Norcaran	
		PA	PA	mmol	%
Versuch 1	5	15.44	0.587	0.00678	2.74
	10	14.84	0.94	0.01085	4.38
	15	14.52	1.26	0.01454	5.88
	20	14.98	1.55	0.01789	7.23
	25	15.00	1.78	0.02054	8.30
	30	15.05	1.99	0.02297	9.28
Versuch 2	5	32.23	1.69	0.01951	3.94
	10	32.68	3.16	0.03647	7.37
	15	33.29	4.41	0.05090	10.3
Versuch 3	1	80.69	2.47	0.02851	2.30
	2	83.70	5.09	0.05875	(4.75)
	3	79.02	6.37	0.07352	5.94
	4	83.41	7.83	0.09037	7.30
	5	82.82	9.04	0.1043	8.43
	6	85.76	10.65	0.1229	9.93

Für die Steigung der Umsatzkurven der Abb. 8 zur Zeit t gilt unter Zugrundelegung des Gesetzes der dritten Ordnung

$$k_3 = \frac{d N_t}{dt [(I-CH_2)_2Zn]_0^2 [Cyclohexen]_0}$$

Man verschob die Zeitachsen der drei Umsatzkurven so lange, bis die letzteren sich deckten. Aus der gemeinsamen Anfangssteigung ergeben sich folgende Werte für k_3 :

$$\text{Nr. 1 } k_3 = \frac{0.00029}{5.60 \cdot (0.01121)^2 \cdot 1.1027} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

$$\text{Nr. 2 } k_3 = \frac{0.00129}{5.60 \cdot (0.02242)^2 \cdot 1.1021} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

$$\text{Nr. 3 } k_3 = \frac{0.00146}{1.60 \cdot (0.05607)^2 \cdot 1.1005} = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

b) Variation der Cyclohexen-Konzentration bei konstanter Bis-(iodmethyl)zink-Konzentration

Vom Versuch 2 der Tab. 102 ausgehend, wurde in den Vers. 4 und 5 bei gleicher Bis(iodmethyl)zink-Konzentration die Cyclohexen-Konzentration im Verhältnis 1 : 5 variiert. Die Ausführung entsprach der im vorigen Abschnitt beschriebenen.

Tab. 104. Einwaagen und Volumina der Versuche 2, 4 und 5 der
Tab. 20.

Reaktionskomponenten		Versuch 4	Versuch 2	Versuch 5
$(C_2H_5)_2Zn$	mmol	0.495	0.495	0.495
	ml	2	2	2
CH_2I_2	mmol	1.068	1.068	1.068
	mg	268.2	268.2	268.2
Cyclohexen	mmol	9.86	24.4	49.3
	ml	1	2.47	5
Toluol	mg	6.24	6.24	6.24
	ml	2	2	2
Diethylether	ml	16	15	12
Totalvolumen in ml:		22.08	22.08	22.08
$(I-CH_2)_2Zn$ in mol/l:		0.0224	0.0224	0.0224
Cyclohexen in mol/l:		0.445	1.102	2.231

Tab. 105. Kinetik der Reaktion des Bis(iodmethyl)zinks mit Cyclohexen bei 30°C. Experimentelle Daten zu Abb. 11 und
Tab. 20.

	Zeit	Ethyliodid		Norcaran	%
	(min)	PA	PA	mmol	
Versuch 4	5	32.41	0.715	0.00825	1.67
	10	33.83	1.33	0.01535	3.10
	15	32.83	1.95	0.02251	4.55
	20	33.41	2.55	0.02943	5.95
	25	32.63	3.18	0.03670	7.41
	30	32.03	3.78	0.04363	8.81
	35	33.33	4.39	0.05067	10.2
	40	32.56	5.02	0.05794	11.7
	(sec)				
Versuch 5	122	31.71	1.54	0.01777	3.59
	185	28.95	2.16	0.02493	5.04
	240	32.32	2.62	0.03024	6.11
	302	32.33	3.12	0.03601	7.27
	365	32.31	3.64	0.04201	8.49
	423	31.47	4.06	0.04686	9.47
	482	31.70	4.48	0.05171	10.5

Aus den Anfangssteigungen ermittelte man mit Gl. (6) die k_3 -Werte:

$$\text{Nr. 4} \quad k_3 = \frac{0.00044}{5 \cdot 60 \cdot (0.02242)^2 \cdot 0.4452} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol s}$$

$$\text{Nr. 2} \quad k_3 = \frac{0.00108}{5 \cdot 60 \cdot (0.02242)^2 \cdot 1.1021} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

$$\text{Nr. 5} \quad k_3 = \frac{0.00089}{122 \cdot (0.02242)^2 \cdot 2.2316} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

c) Variation der Iodmethylzinkiodid-Konzentration bei konstanter Cyclohexen-Konzentration

Tab. 106. Einwaagen und Volumina der Versuche 6 - 8 der Tab. 23.

Reaktionskomponenten		Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8
C ₂ H ₅ -Zn-I	mmol	0.410	0.820	2.05
	ml	1	2	5
CH ₂ I ₂	mmol	0.685	1.37	3.43
	ml	183.6	367	918
Cyclohexen	mmol	49.3	49.3	49.3
	ml	5	5	5
Toluol	mg	6.24	6.24	6.24
	ml	2	2	2
Diethylether	ml	13	12	9
Totalvolumen in ml		22.08	22.08	22.08
I-CH ₂ -Zn-I	in mol/l	0.0186	0.0371	0.0928
Cyclohexen	in mol/l	2.233	2.235	2.231

Die Ausführung lehnte sich eng an die vorstehend für Bis(iodmethyl)zink beschriebene an. Nach Einpipettieren des ether. Ethylzinkiodids wartete man 15 min, bis man über den Tropftrichter 5 ml (Pipette) Cyclohexen schnell einfließen ließ; bei der Hälfte der Cyclohexen-Zugabe wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt.

Tab. 107. Iodmethylzinkiodid und Cyclohexen in Ether bei 30°C.

Experimentelle Daten zu Tab. 23 und Abb. 21.

	Zeit (min)	Ethyljodid PA	PA	Norcaran mmol	%
Versuch 6	5	13.66	0.423	0.00488	1.19
	10	12.17	0.660	0.00762	1.86
	15	12.93	0.915	0.01056	2.58
	20	12.09	1.135	0.01310	3.20
	25	11.72	1.310	0.01512	3.69
	30	12.02	1.555	0.01795	4.38
	35	11.83	1.760	0.02031	4.95
	40	12.76	1.860	0.02147	5.24
	45	11.68	2.150	0.02482	6.05
	50	13.98	2.320	0.02678	6.53
Versuch 7	2	30.57	0.625	0.00721	0.88
	4	30.03	1.032	0.01191	1.45
	6	30.09	1.427	0.01647	2.01
	8	30.27	1.830	0.02112	2.58
	10	29.95	2.200	0.02539	3.10
	12	29.82	2.565	0.02961	3.61
	14	29.22	2.910	0.03359	4.10
	16	29.28	3.275	0.03780	4.61
	18	29.73	3.615	0.04172	5.09
	20	28.39	3.965	0.04576	5.58
Versuch 8	(sec)				
	65	68.94	2.30	0.02655	1.29
	120	68.67	3.34	0.03855	1.88
	180	64.89	4.42	0.05102	2.49
	240	68.14	5.41	0.06244	3.05
	300	67.95	6.53	0.07537	3.68
	360	66.98	7.42	0.08564	4.18
	420	66.62	8.45	0.09753	4.76
	480	68.67	9.39	0.10838	5.29
	540	66.46	10.30	0.11888	5.80

Aus der Steigung der Umsatzkurve läßt sich k_3 ermitteln:

$$k_3 = \frac{d[N]_t}{dt \cdot [I-CH_2-Zn-I]_0^2 \cdot [Cyclohexen]_0}$$

$$\text{Nr. 6} \quad k_3 = \frac{0.00024}{5.60 \cdot (0.01857)^2 \cdot 2.2331} = 10.5 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

$$\text{Nr. 7} \quad k_3 = \frac{0.00068}{4.60 \cdot (0.03714)^2 \cdot 2.2331} = 10.5 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

$$\text{Nr. 8} \quad k_3 = \frac{0.00121}{1.60 \cdot (0.09284)^2 \cdot 2.2310} = 10.5 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

6. Konkurrenz-Methylenierungen von Olefin-Paaren mit Zinkcarbenoiden

a) Bis(iodmethyl)zink und 1-Hepten/Cyclohexen

2.00 ml (0.474 mmol) 0.237 M etherischen Diethylzinks wurden in 10 min zu 389.9 mg (1.455 mmol) Diiodmethan (Aglas-Spritze) und 13.34 mg Nonan in 6 ml Diethylether bei 30.0°C zugetropft. Nach weiteren 5 min ließ man über den Tropftrichter das Gemisch aus 24.34 mmol Cyclohexen und 77.07 mmol 1-Hepten in das Reaktionsgemisch einfließen. Die Probenentnahme erfolgte nach etwa 2, 4 und 6 min.

Tab. 108. KGC-Analyse: Golaysäule 50m, Silikon SE 30, Säulen-
temp. 60°C, Injektionstemp. 140°C Papiervorschub
4 cm/min. Exp. Flächenfaktoren: Nonan = 1, Norcaran
0.822, Pentylcyclopropan 0.820. Experimentelle Daten
zu Tab. 26.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	μmol	%
1	Norcaran	19.20	2.60	1	0.5193	0.517	4.42	0.5
		19.00	0.60	4	0.5150			
	Pentylcyclo- propan	21.05	4.55	1	0.9949	1.015	7.41	0.8
		20.81	4.55	4	1.0341			
	Nonan	31.40	10.21	4	13.34	0.939	8.03	0.8
		31.05	9.51	4				
2	Norcaran	18.42	3.50	1	0.963			
		18.30	4.20	1	0.915			
	Pentylcyclo- propan	20.20	6.30	1	1.901	1.871	13.67	1.4
		20.08	7.70	1	1.841			
	Nonan	30.05	7.43	4	13.34	1.363	11.64	1.8
		29.80	9.40	4				
3	Norcaran	18.55	5.61	1	1.332			
		18.20	5.25	1	1.393			
	Pentylcyclo- propan	20.39	10.55	1	2.753	2.790	20.38	2.2
		19.98	9.70	1	2.826			
	Nonan	30.20	8.63	4	13.34			
		29.70	7.70	4	13.34			

Da die um Bis(iodmethyl)zink konkurrierenden Olefine in großem
Überschuß eingesetzt wurden, erfolgte die Auswertung nach Gl.
(20).

$$\frac{k_{1\text{-Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{[\text{Cyclohexen}] \cdot [\text{Pentylcyclopropan}]}{[\text{Hepten}] \cdot [\text{Norcaran}]} \quad (20)$$

Da sich das Volumen in dieser Gleichung herauskürzt, können alle Substanzen in mmol eingesetzt werden.

$$\text{Nr. 1} \quad \frac{k_{1\text{-Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{24.338 \cdot 7.412}{77.066 \cdot 4.420} = 0.53$$

$$2 \quad \frac{k_{1\text{-Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{24.338 \cdot 13.669}{77.066 \cdot 8.024} = 0.54$$

$$3 \quad \frac{k_{1\text{-Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{24.338 \cdot 20.380}{77.066 \cdot 11.643} = 0.55$$

Aufgrund der niedrigen Umsätze (maximal 4 %, bezogen auf vorhandenes Zinkcarbenoid) kann davon ausgegangen werden, daß nur Bis-(iodmethyl)zink reagiert.

b) Iodmethylzinkiodid und 1-Hepten/Cyclohexen

2.00 ml (0.92 mmol) 0.46 M etherischen Ethylzinkiodids wurden zusammen mit 332.4 mg (1.24 mmol) Diiodmethan und 5.45 mg Nonan 15 min bei 30.0°C gerührt. Anschließend gab man 1 ml (Pipette) einer eingestellten etherischen Lösung, die 1.68 mmol Cyclohexen und 1.72 mmol 1-Hepten enthielt, hinzu. Nach 15 min bzw. 3, 6 und 24 h wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und analysiert.

Tab. 109. KGC-Analyse des Gemischs Norcaran und Pentylcyclopropan wie Tab. 107. Flächenfaktoren $f_{\text{exp.}}$: Nonan $\equiv 1$, Norcaran 0.906, Pentylcyclopropan 0.885. Experimentelle Daten zu Tab. 26.

Probe Nr.	Substanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	mmol	%
1	Norcaran	47.85	15.40	4	10.13	10.10	0.0952	10.3
		47.75	14.99	4	10.08			
	Pentylcyclopropan	55.72	10.02	2	3.837	3.82	0.0302	3.3
		55.53	9.75	2	3.811			
	Nonan	95.45	16.63	1	5.454	5.45		
		95.08	16.30	1	5.454			
2	Norcaran	51.80	16.39	8	26.74	26.03	0.245	26.6
		51.75	18.83	8	25.16			
	Pentylcyclopropan	59.30	10.89	4	10.168	10.07	0.0794	8.6
		59.20	12.61	4	9.962			
	Nonan	98.20	14.11	1	5.454	5.45		
		97.90	16.70	1	5.454			
3	Norcaran	47.78	15.62	16	45.99	45.87	0.432	47.0
		47.93	15.65	16	45.74			
	Pentylcyclopropan	55.50	10.60	8	18.13	18.05	0.142	15.5
		55.60	10.60	8	17.970			
	Nonan	94.73	14.95	1	5.45			
		94.90	15.08	1	5.45			
4	Norcaran	48.01	9.30	32	58.42		0.550	59.6
	Pentylcyclopropan	55.65	12.81	8	23.33		0.184	20.0
	Nonan	94.61	14.10	1	5.454			

Da hier die Ausgangskonzentrationen von Cyclohexen bzw. 1-Hepten während der Reaktion nicht konstant bleiben, wird hier die logarithmische Gl. 21 verwendet.

$$\frac{k_{\text{Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{\log [\text{Hepten}]_0 - \log [\text{Hepten}]_t}{\log [\text{Cyclohexen}]_0 - \log [\text{Cyclohexen}]_t} \quad (21)$$

Dabei gilt:

$$[\text{Hepten}]_t = [\text{Hepten}]_0 - [\text{Pentylcyclopropan}]_t$$

$$[\text{Cyclohexen}]_t = [\text{Cyclohexen}]_0 - [\text{Norcaran}]_t$$

Man kann unmittelbar die mmol-Angaben der Tab. 109 an Stelle der molaren Konzentrationen verwenden. Ein Beispiel sei angeführt:

$$\text{Probe 1} \quad \frac{k_{1\text{-Hepten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = \frac{\log \frac{1.72 - 0.0302}{1.72}}{\log \frac{1.68 - 0.0952}{1.68}} = 0.30$$

c) Bis(iodmethyl)zink und 1-Ethoxyisobuten/Cyclohexen

α. Zu einer Mischung von 194.9 mg (0.728 mmol) Diiodmethan und 13.34 mg Nonan in 7 ml Diethylether tropfte man in 15 min 1.00 ml (0.237 mmol) 0.237 M etherischen Diethylzinks bei 30°C zu. Nach weiteren 5 min ließ man das Olefingemisch, bestehend aus 9.749 g (118.7 mmol) Cyclohexen und 517.7 mg (5.168 mmol) 1-Ethoxyisobuten, über den Tropftrichter in das Reaktionsgemisch einfließen. Die Probenentnahme erfolgte nach 2 min (Tab. 110).

β. In einem zweiten, gleichartigen Versuch wurde das Olefin-Verhältnis geändert. 5 ml (1.183 mmol) 0.237 M ether. Diethylzink, 997.5 mg (3.72 mmol) Diiodmethan, 14.17 mg Nonan, 161.8 mg (1.969 mmol) Cyclohexen, 29.3 mg (0.292 mmol) 1-Ethoxyisobuten (Tab. 111).

Tab. 110. KGC-Analyse des Gemischs von 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan und Norcaran: Golaysäule 50m, Silikon, SE 30. Säulentemp. 30°C, Injektionstemp. 130°C; $f_{\text{exp.}} = 1.137$ für 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan bzw. 0.906 für Norcaran. Experimentelle Daten zu Tab. 22.

Probe Nr.	Substanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	mmol	%
1	1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan	36.92	0.90	1	0.477	0.004750	1.0
	Norcaran	53.70	0.60	1	0.463	0.004357	0.9
	Nonan	107.15	8.68	1	13.3		

Die Auswertung ergibt:

$$k_{1\text{-Ethoxyisobuten}}/k_{\text{Cyclohexen}} = 25.0$$

Tab. 111. KGC-Analyse des Gemisches von 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan ($f_{\text{exp.}} = 1.137$) und Norcaran ($f_{\text{exp.}} = 0.906$). KGC-Bedingungen wie Tab. 110. Experimentelle Daten zu Tab. 22.

Probe Nr.	Substanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	mmol	%
1	1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan	34.31	1.92	4	3.03	0.0302	1.3

Fortsetzung Tab. 111.

Probe Nr.	Sub- stanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	mmol	%
	Norcaran	49.20	1.60	1	0.905	0.0085	0.4
	Nonan	94.81	6.50	2	14.167		
2	1-Ethoxy- 2,2-dime- thylcyclo- propan	34.35	11.95	4	19.119	0.1904	8.0
	Norcaran	49.30	7.75	2	8.898	0.0838	3.5
	Nonan	95.20	6.39	2	14.167		
3	1-Ethoxy- 2,2-dime- thylcyclo- propan	34.20	7.50	8	27.365	0.2725	11.5
	Norcaran	49.05	17.30	2	22.633	0.2132	9.0
	Nonan	94.85	11.20	1	14.167		

Die Auswertung ergibt für Probe Nr. 1 - 3:

$$k_{1\text{-Ethoxyisobuten}}/k_{\text{Cyclohexen}} = 25.1, 24.2 \text{ und } 23.5$$

d) Iodmethylzinkiodid und 1-Ethoxyisobuten/Cyclohexen

2 ml (0.92 mmol) 0.46 M etherischen Ethylzinkiodids wurden mit 332.4 mg (1.241 mmol) Diiodmethan und 70.84 mg Nonan bei 30°C 15 min gerührt. Dazu gab man 5 ml einer etherischen Lösung von 947 mg (9.85 mmol) Cyclohexen und 146.3 mg (1.4609 mmol) 1-Ethoxyisobuten. Eine Probe, die nach 2 h hydrolysiert wurde, ergab die KGC-Analyse der Tab. 112.

Tab. 112. KGC-Analyse von 1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan und Norcaran. Bedingungen wie Tab. 110. Experimentelle Daten zu Tab. 26.

Substanz	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	%
1-Ethoxy-2,2-dimethylcyclopropan	35.19	8.00	16	49.3	1.137	0.491	53.3
Norcaran	50.50	14.08	4	31.1	0.906	0.293	31.9
Nonan	97.60	8.34	8	70.8			

Die Auswertung nach der logarithm. Gl. ergibt

$$\frac{k_{1\text{-Ethoxyisobuten}}}{k_{\text{Cyclohexen}}} = 13.5$$

7. Methylenierung und Homologisierung als konkurrierende Reaktionswege

33.25 g (124.1 mmol) Diiodmethan wurden in 150 min zu 10.0 ml (19.6 mmol) 1.96 M Diethylzink in Pentan bei 25.8°C zugetropft. Während des Eintropfens fiel Zinkiodid aus. Nach 20 h wurde mit 40 ml 1 N Ammoniumchlorid hydrolysiert und 231.5 mg Toluol als interner Standard zugesetzt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und der KGC-Analyse unterworfen.

Tab. 113. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 29.

Produkt	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
Ethyliodid	14.40	11.60	64	1370	1379	4.46	39.4
	14.50	11.60	64	1388			
Propyliodid	17.40	7.00	4	62.4	62.4	4.04	1.48
	17.50	6.90	4	62.3			
Toluol	19.30	11.70	8	231.5	231.5		
	19.38	11.58	8	231.5			
Norcaran	21.45	8.60	128	3026	3047	1.23	39.0
	21.55	17.25	64	3068			

8. Diethylzink mit 2,2-Diodpropan

Während 20 min wurden bei Raumtemp. 5.3 mmol Diethylzink zu 16.9 mmol 2,2-Diodpropan und 10 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe injizierte man 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen. Nach 20 min bzw. 3 und 24 h wurden Proben entnommen, die hydrolysiert und gaschromatographisch (KGC-Bedingungen: Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C) analysiert wurden. Ethyliodid war nach 3 bzw. 24 h zu 10 bzw. 25 %, 7,7-Dimethylnorcaran zu 1 bzw. 5 % vorhanden.

9. Olefinierung von Benzaldehyd durch Methylenübertragung

a) Iodmethylzinkiodid in Gegenwart von Zink-Kupfer-Paar

12.3 mmol Iodmethylzinkiodid wurden aus 15.0 mmol Ethylzinkiodid und 12.3 mmol Diiodmethan in 20 ml THF bei Raumtemp. dargestellt.

Eine nach 60 min hydrolysierte Probe enthielt laut gaschromatographischer Analyse kein Diiodmethan. Daraufhin wurden 0.24 g-Atom Zink-Kupfer-Paar (aus Zinkstaub und Kupfer(II)acetat bereitet) dem Reaktionsgemisch zugesetzt. 3 min später erfolgte die Zugabe von 20 mmol Benzaldehyd. Nach 1 h war in der Reaktionslösung gaschromatographisch Styrol nachweisbar (Tab. 114). Styrol und Benzaldehyd wurden durch Mischidentifizierung mit den authentischen Substanzen gesichert.

Tab. 114. KGC-Analyse. Golaysäule 25m, Apiezon L, Säulentemp. 120°C, Injektionstemp. 200°C, Papiervorschub 4 cm/min.

Versuch	Substanz	t(cm)	h(cm)	E	PA
a	Styrol	14.4	14.0	2	403.2
	Benzaldehyd	16.6	1.9	2	63.1
b	Styrol	16.9	7.2	4	486.72
	Benzaldehyd	18.0	1.5	4	108.00

b) Iodmethylzinkiodid in Gegenwart von Magnesium

12.3 mmol Iodmethylzinkiodid wurden wie vorstehend in Diethylether in einem Tropftrichter, der auf einem Dreihalskölbchen aufgesetzt war, dargestellt und zu Magnesiumspänen (250 mg-Atom) in 20 ml THF bei Raumtemp. unter Rühren zugetropft. Die Magnesiumspäne waren zuvor durch trockenes Erhitzen mit einigen Körnchen Iod aktiviert worden. 10 min nach der Zugabe von Iodmethylzinkiodid wurden 1.30 ml (12.8 mmol) Benzaldehyd in das Reaktionsgemisch injiziert. Nach 2 h wurde in der Reaktionslösung gaschromatographisch durch Mischidentifizierung Styrol nachgewiesen (Tab. 114).

VII. ALUMINIUMCARBENOIDE

In den Versuchen (1 - 3) wurden in einem Dreihalskölbchen, versehen mit Tropftrichter, Stickstoffüberleitung und Gummimembran, unter Stickstoff 1.70 ml (12.4 mmol) Triethylaluminium, 225.0 mg Nonan in Hexan und Cyclohexen-Einwaagen von 0.987 mmol bzw. 39.5 mmol vorgelegt und mit Hexan zum konstanten Volumen von 6.0 ml aufgefüllt. Dazu tropfte man während 30 min bei 0°C 1.00 ml (12.4 mmol) Diiodmethan und iodolysierte eine 1 ml-Probe nach 3 h mit 10 ml einer 0.60 M ether. Iodlösung, wobei überschüssiges Iod mit wäßr. Natriumthiosulfat reduziert wurde (Tab. 117 bzw. 118). Eine zweite Probe wurde nach 20 h der Hydrolyse mit wäßr. Ammoniumchlorid unterworfen (Tab. 115 bzw. 116).

Tab. 115. Aufarbeitung: Hydrolyse nach 20 h. KGC-Analyse mit Golaysäule Apiezon L, 50m; Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 130°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 32 und 116.

	Produkt	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
<u>Versuch 2</u>	Ethyliodid	12.58	11.80	64	353.4	4.73	10.7
	Propyliodid	16.50	10.60	4	26.0	3.53	0.5
	Norcaran	21.40	15.40	64	784.5	1.12	9.1
	Butyliodid	24.70	7.70	2	14.2	3.22	0.24
	Nonan	30.00	12.60	16	225.0	1.00	
<u>Versuch 3</u>	Ethyliodid	13.30	12.20	64	450.0	4.73	13.7
	Propyliodid	17.42	6.50	4	19.6	3.53	0.4
	Norcaran	22.60	16.20	64	1015	1.12	11.8
	Butyliodid	25.94	3.33	4	15.0	3.22	0.3
	Nonan	31.50	10.30	16	225.0	1.00	

Da durch hydrolytische Aufarbeitung nur eine der drei Ethyl-Gruppen des eingesetzten Triethylaluminiums erfaßt wird, erhält man die Werte der Tab. 116, wenn man die experimentell gefundenen % Ethyl - den Norcaran-Wert ausgenommen - mit 3 multipliziert. Wie die 100 % überschreitenden Ausbeuten des Vers. 3 lehren, verlangt die experimentelle Bestimmung der Alkyliodid eine hohe Präzision, da sich der experimentelle Fehler ebenfalls verdreifacht.

Tab. 116. Experimentelle Daten zu Tab. 33.

Produkt	Versuch 2			Versuch 3		
	mmol	% Ethyl	% ICH ₂ al	mmol	% Ethyl	% ICH ₂ al
Ethyliodid	32.1	86		41.1	111	
Propyliodid	1.5	4.0	12	1.2	3.2	9.7
Norcaran	9.1		73	11.8		95.2
Butyliodid	0.72	1.6	12	0.9	2.4	14.5
Material- bilanz		92	97		117	119

Da bei der Iodolyse mit ether. Iodlösung nur zwei der drei Alkylgruppen des im Reaktionsgemisch vorhandenen Trialkylaluminiums als Alkyliodide (Tab. 117) nachgewiesen werden können, ergeben sich die Ausbeuten, die für Vers. 1 in Tab. 31 (S. 143) in Klammern, für die Vers. 2 und 3 in Tab. 118 angegeben sind.

Tab. 117. Aufarbeitung: Iodolyse nach 3 h. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 115. Experimentelle Daten: Vers. 1 ad Tab. 31, Vers. 2 ad Tab. 32, 33, 118 und Vers. 3 ad Tab. 33 und 118.

	Produkt	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
<u>Versuch 1</u>	Ethyliodid	12.50	15.45	128	595.6	4.73	18.1
	Propyliodid	16.39	7.13	64	180.2	3.53	3.74
	Butyliodid	24.58	10.56	8	50.0	3.22	0.88
	Nonan	30.00	19.45	16	225.0	1.00	
	Pentyliodid	42.20	7.89	1	8.0	2.82	0.11
<u>Versuch 2</u>	Ethyliodid	12.62	17.23	128	734.2	4.73	22.3
	Propyliodid	16.59	3.72	32	52.1	3.53	1.08
	Norcaran	21.52	15.80	64	574.1	1.12	6.69
	Butyliodid	24.79	5.38	8	28.2	3.22	0.49
	Nonan	30.11	17.70	16	225.0	1.00	
<u>Versuch 3</u>	Ethyliodid	12.80	11.08	256	566.9	4.73	17.2
	Propyliodid	16.82	18.70	4	19.65	3.53	0.41
	Norcaran	21.83	21.58	64	470.8	1.12	5.48
	Butyliodid	25.30	14.60	4	23.1	3.22	0.40
	Nonan	30.73	14.65	32	225.0	1.00	

Tab. 118. Korrigierte Ausbeuten der Tab. 117 unter der Annahme, daß zwei der drei organischen Reste am Al statistisch der Iodolyse unterliegen. Ad S. 146.

Produkt	Versuch 2			Versuch 3		
	mmol	% Ethyl	% ICH ₂ al	mmol	% Ethyl	% ICH ₂ al
Ethyliodid	33.5	90		25.8	69	
Propyliodid	1.62	4.4	13	0.62	1.7	5.0
Norcaran	6.69		54	5.48		44
Butyliodid	0.74	2.0	12	0.60	1.6	9.7
Material-bilanz		96	79		72	59

VIII. LITHIUMCARBENOIDE

A. n-Butyllithium und Dibrommethan

1. Bestimmung der Flächenfaktoren

a) von Alkylbromiden

Die Flächenfaktoren der Alkylbromide gegenüber dem Standard wurden zunächst in Zweikomponenten-Gemischen grob bestimmt. Mit diesen Werten berechnete man die bei der Reaktion von n-Butyllithium mit Dibrommethan entstandenen Mengen an homologen Alkylbromiden und stellte anhand dieser Mengenangaben ein künstliches Gemisch dar. Aus dessen Gaschromatogramm wurden die Flächenfaktoren der Alkylbromide unter Berücksichtigung der relativen Mengen präzisiert. Mit diesen neuen Flächenfaktoren wurde eine bessere Simulation des Reaktionsgemischs mit einem zweiten künstlichen Gemisch der Alkylbromide erzielt. Dessen Gaschromatogramm war nun mit dem der Analysenprobe nahezu kongruent; d.h. alle Produktsignale waren hinsichtlich ihrer Retentionszeit (t), ihrer Peakhöhe (h) und ihrer elektronischen Verstärkung (E) gleich. Der einzige Unterschied bestand darin, daß das künstliche Gemisch neben den homologen Alkylbromiden Diethylether enthielt, während das Analysengemisch neben Pentan bzw. Diethylether und den homologen Alkylbromiden auch das der käuflichen n-Butyllithium-Lösung entstammende n-Hexan und Cyclohexan enthielt.

Zur Herstellung des zweiten künstlichen Gemischs wurden in einem

100 ml-Kölbchen 6.256 g n-Butylbromid, 4.341 g n-Pentylbromid, 2.287 g n-Hexylbromid, 1.1427 g Heptylbromid, 0.5728 g Octylbromid und 1.4331 g Toluol eingewogen und mit Diethylether aufgefüllt. Diese Lösung wurde in ein 250 ml-Kölbchen überführt, mit weiteren 70 ml Diethylether versetzt und der KGC-Analyse unterworfen (Tab. 119).

Tab. 119. KGC-Analyse des künstlichen Gemischs; Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C; Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten ad Tab. 121 - 127.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	f _{exp.}
n-Butylbromid	14.85	8.02	64	2605.7	2.40	2.40
	14.80	6.80	64	2606.1	2.40	
Toluol	16.52	7.93	32	1433.1	1.00	1.00
	16.52	6.70	32	1433.1	1.00	
n-Pentylbromid	18.90	18.80	16	1943.5	2.23	2.23
	18.80	16.00	16	1947.4	2.23	
n-Hexylbromid	27.03	7.10	16	1049.7	2.18	2.17
	26.90	6.10	16	1062.3	2.15	
n-Heptylbromid	43.60	8.90	4	530.6	2.15	2.12
	43.46	7.78	4	547.2	2.09	
n-Octylbromid	77.35	10.21	1	269.98	2.12	2.08
	77.10	8.99	1	280.45	2.04	

b) von Ethylen

10 ml (20.8 mmol) 2.08 M n-Butyllithium in Hexan wurden während 30 min 7.82 g (41.6 mmol) 1,2-Dibrom-ethan in 40 ml Diethylether bei -80°C zugetropft. Nach weiteren 30 min wurde das Reaktions-

gemisch nach Zugabe von 264 mg Toluol ohne vorgehende Hydrolyse der gaschromatographischen Analyse unterworfen, wobei die Kanüle der Injektionsspritze auf -80°C gekühlt wurde.

Tab. 120. KGC-Bedingungen wie Tab. 119; ad Tab. 121 und 124.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f. _{exp.}	mmol
Ethylen	11.3	7.65	32	219.6	2.55	20.0
n-Butyl- bromid	15.00	3.75	256	1143.0	2.40	20.0
Toluol	16.50	6.30	32	264.0	1.00	

2. in Pentan

a) Bei -70°C : 10 ml (21.1 mmol) 2.11 M n-Butyllithium in Hexan wurden während 1 h in 5 ml (71.8 mmol) Dibrommethan in 40 ml n-Pentan bei -70°C unter Rühren eingetropft. Nach 3 h wurde das Reaktionsgemisch bei derselben Temp. mit 269.1 mg Toluol versetzt, auf -80°C abgekühlt und ohne vorhergehende Hydrolyse der gaschromatographischen Analyse unterworfen. Dabei wurde die Metallkanüle der Injektionsspritze durch 3-minütiges Eintauchen in die Reaktionslösung ebenfalls auf -80°C gekühlt. KGC-Resultate in Tab. 121.

Tab. 121. KGC-Analyse des Produkts aus Butyllithium und CH_2Br_2
(Versuch 2 a). Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten zu Tab. 34 und 38.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{\text{PA}}$	$f_{\text{exp.}}$	mmol	% Butyl
Ethylen	11.00	0.70	16	9.19	9.01	2.55	0.82	
	11.02	0.65	16	8.83				
n-Butyl- bromid	14.61	8.68	64	605.7	597.4	2.40	10.46	49.6
	14.61	8.18	64	589.1				
	14.82	6.45	64	600.7				
Toluol	16.38	6.88	32	269.1	269.1	1.00		
	16.25	6.72	32	269.1				
	16.60	5.16	32	269.1				
n-Pentyl- bromid	18.58	16.50	16	366.1	360.8	2.23	5.33	25.2
	18.49	15.60	16	355.5				
	18.81	12.30	16	363.5				
n-Hexyl- bromid	26.58	5.98	16	189.8	186.1	2.17	2.45	11.6
	26.42	5.60	16	182.3				
	26.99	4.44	16	188.3				
n-Heptyl- bromid	42.80	7.70	4	98.4	96.5	2.12	1.14	5.4
	42.65	7.20	4	94.6				
	43.60	5.30	4	90.8				
n-Octyl- bromid	75.60	8.59	1	48.47	47.61	2.08	0.51	2.4
	75.40	8.05	1	46.75				
	77.10	5.60	1	42.39				
n-Nonyl- bromid	141.9	2.12	1	22.45	21.59	2.02	0.21	1.0
	141.6	1.90	1	20.72				
	145.0	1.21	1	17.23				
Ethylen- bromid	18.4	3.5	1	6.29		7.87	0.27	
Toluol	16.38	5.26	32	269.1		1.00		

b) Bei 0°C: 10 ml (21.1 mmol) 2.11 M n-Butyllithium in Hexan wurden während 1 h der Lösung von 5 ml (71.8 mmol) Dibrommethan in 40 ml n-Pentan bei 0°C zugetropft. Nach 3 h wurde mit wäbr. Ammo-

niumchlorid hydrolysiert, mit 263,2 mg Toluol versetzt, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. KGC-Daten in Tab. 122.

Tab. 122. KGC-Analyse (Versuch 2 b); Bedingungen wie in Tab. 119; Experimentelle Daten zu Tab. 34 und 38.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
n-Butylbromid	15.00	8.81	64	578.6	2.40	10.13	48
Toluol	16.70	7.20	32	263.2	1.00		
n-Pentylbromid	19.06	8.49	32	354.3	2.23	5.23	25
n-Hexylbromid	27.22	6.06	16	180.6	2.17	2.37	11.3
n-Heptylbromid	44.10	7.40	4	89.30	2.12	1.06	5.0
n-Octylbromid	78.10	8.05	1	43.01	2.08	0.46	2.2
n-Nonylbromid	147.2	1.80	1	18.11	2.02	0.18	0.9
Toluol	16.7	6.20	32	263.2			
Ethylenbromid	18.6	3.20	4	18.92	7.87	0.793	

Ethylen war ebenfalls im Reaktionsgemisch enthalten. Da die Reaktion jedoch bei 0°C durchgeführt wurde, verzichtete man auf dessen quantitative Bestimmung. Das verwendete Dibrommethan, durch präp. KGC gereinigt, enthielt $<10^{-5}$ an 1,2-Dibrom-ethan (KGC-Nachweisgrenze); auch andere Verunreinigungen waren nicht erkennbar.

c) Bei -60°C mit Cyclohexen: 10 ml (21.4 mmol) einer 2.14 M n-Butyllithium in Hexan wurden während 30 min zu 8.693 g (50.0 mmol) Dibrommethan und 4.107 g (50.0 mmol) Cyclohexen in 30 ml n-Pentan bei -60°C zugetropft. Nach weiteren 2 h wurde das Reaktionsgemisch mit wäBr. Ammoniumchlorid hydrolysiert, mit 274.6 mg Toluol als Standard versetzt und die organische Phase wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat gaschromatographisch analysiert (Tab. 123).

Tab. 123. KGC-Analyse des Versuchs 2 c; Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten ad Tab. 35.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
n-Butylbromid	11.5	10.7	128	640.8	2.40	11.2	52
Toluol	13.1	16.1	32	274.6	1.00		
Norcaran	14.5	7.8	32	147.3	1.23	1.88	
n-Pentylbromid	15.3	17.0	32	338.7	2.23	5.00	23
n-Hexylbromid	22.8	11.1	16	164.8	2.17	2.17	10.1
n-Heptylbromid	38.1	13.7	4	84.95	2.12	1.00	4.7
n-Octylbromid	67.8	16.2	1	44.69	2.08	0.48	2.2

3. in Diethylether

a) Ohne Cyclohexen: 10 ml (21.1 mmol) 2.11 M n-Butyllithium in Hexan tropfte man in 1 h zu 5 ml (71.8 mmol) Dibrommethan in 40 ml Diethylether bei -70°C. Nach 3 h wurde das Reaktionsgemisch bei

derselben Temp. mit 271.0 mg Toluol versetzt, auf -80°C abgekühlt und ohne vorhergehende Hydrolyse der KGC-Analyse unterworfen (Tab. 124). Dabei wurde die Metallkanüle der Injektionsspritze durch 3-minütiges Eintauchen in die Reaktionslösung ebenfalls auf -80°C gekühlt.

Tab. 124. KGC-Analyse des Versuchs 3 a; Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten ad Tab. 34 und 38.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{\text{exp.}}$	mmol	% Butyl
Ethylen	11.2	1.3	16	16.06		2.55	1.46	
n-Butyl- bromid	14.88	9.78	64	642.0	638.4	2.40	11.2	53
	14.95	6.87	64	634.7				
Toluol	16.60	7.40	32	271.0	271.0			
	16.65	6.80	32	271.0				
n-Pentyl- bromid	18.90	16.70	16	348.1	345.8	2.23	5.11	24
	18.95	15.14	16	343.5				
n-Hexyl- bromid	27.10	6.29	16	188.0	185.6	2.17	2.44	11.6
	27.10	5.65	16	183.2				
n-Heptyl- bromid	43.70	8.60	4	103.6	103.6	2.12	1.22	5.8
	43.80	7.85	4	102.9				
n-Octyl- bromid	77.50	10.50	1	56.09	56.18	2.08	0.61	2.9
	77.55	9.70	1	56.26				
n-Nonyl- bromid	145.7	2.38	1	28.92	28.61	2.02	0.28	1.3
	145.5	2.60	1	28.29				

b) Mit Cyclohexen: 10 ml (21.4 mmol) 2.14 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 30 min der Lösung von 8.693 g (50.0 mmol) Dibrommethan und 4.107 g (50.0 mmol) Cyclohexen in 30 ml Diethylether bei -60°C zugetropft. Nach weiteren 2 h wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert, mit 266.2 mg Toluol versetzt; die über Magnesium-

sulfat getrocknete organische Phase wurde wie üblich gaschromatographiert (Tab. 125).

Tab. 125. KGC-Analyse des Versuchs 3 b; Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten ad Tab. 35.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
n-Butylbromid	11.5	11.4	128	677.8	2.40	11.9	56
Toluol	13.2	15.6	32	266.2	1.00		
Norcaran		Spuren					
n-Pentylbromid	15.3	15.8	32	312.5	2.23	4.61	22
n-Hexylbromid	22.8	11.1	16	163.6	2.17	2.15	10
n-Heptylbromid	38.2	15.0	4	92.58	2.12	1.10	5.1
n-Octylbromid	68.9	19.7	1	54.82	2.08	0.59	2.8

B. n-Butyllithium und Bromchlormethan

1. In Pentan: 10 ml (20.8 mmol) 2.08 M n-Butyllithium in Hexan wurden während 1 h in 5 ml (74.8 mmol) Bromchlormethan in 40 ml Pentan bei -70°C eingetropft. Nach weiteren 3 h wurde hydrolysiert und mit 260.8 mg Toluol versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch analysiert (Tab. 126).

Tab. 126. KGC-Analyse des Versuchs 1; Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten ad Tab. 36.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
n-Butyl- bromid	14.55 14.25	10.45 9.30	64 64	652.6 658.6	655.6	2.40	11.5
Toluol	16.20 15.90	3.75 6.60	64 32	260.8 260.8	260.8	1.00	
n-Pentyl- bromid	18.40 17.92	16.30 14.20	16 16	321.8 316.1	319.0	2.23	4.71
n-Hexyl- bromid	26.15 25.38	5.20 4.46	16 16	145.9 140.6	143.3	2.17	1.88
n-Heptyl- bromid	42.15 40.50	5.70 4.80	4 4	64.5 60.4	62.4	2.12	0.74
n-Octyl- bromid	74.50 71.00	5.35 4.48	1 1	26.7 24.7	25.7	2.08	0.28

2. In Cyclonexen: 10 ml (20.8 mmol) 2.08 M n-Butyllithium in Hexan tropfte man in 1 h der Lösung von 5 ml (74.8 mmol) Bromchlormethan in 40 ml (395 mmol) Cyclohexen bei -70°C ein. Das Reaktionsgemisch wurde nach weiteren 3 h hydrolysiert, mit 260.8 mg Toluol versetzt. Resultate der KGC-Analyse in Tab. 127.

Tab. 127. KGC-Analyse des Versuchs 2; Bedingungen wie in Tab. 119. Experimentelle Daten ad Tab. 37.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
n-Butyl- bromid	14.58 14.54	8.78 8.61	64 64	784.0 791.2	787.6	2.40	13.8
Toluol	16.22 16.18	5.25 5.10	32 32	260.8 260.8	260.8	1.00	
Norcaran		-	nicht gemessen				
	18.00	12.40	32	705.3		1.11	8.15
n-Pentyl- bromid	18.45 18.40	11.22 5.43	16 32	316.9 315.7	316.3	2.23	4.67
n-Hexyl- bromid	26.28 26.21	2.58 2.51	16 16	103.8 103.9	103.9	2.17	1.37
n-Heptyl- bromid	42.30 42.20	2.20 2.10	4 4	35.6 35.0	35.3	2.12	0.42
n-Octyl- bromid	74.60 74.70	1.60 1.58	1 1	11.4 11.7	11.5	2.08	0.12

C. tert.-Butyllithium und Bromchlormethan

Die Homologen tert.-Butylbromid, Neopentylbromid und 3,3-Dimethylbutylbromid wurden von BURGER ⁸⁷ aus der Reaktion von tert.-Butyllithium und Dibrommethan präparativ isoliert; ihre Struktur wurde durch NMR wahrscheinlich gemacht. Zur Bestimmung der Flächenfaktoren synthetisierte ich alle diese Alkylbromide sowie das nächsthöhere Homologe, 4,4-Dimethyl-pentylbromid, und sicherte durch Misch-Chromatographie auf zwei Kapillarsäulen (Apiezon L, 25m und Silikon SE 30, 25m), daß es wie die übrigen Homologen ebenfalls in der Reaktion von tert.-Butyllithium mit Bromchlormethan entstanden ist.

3,3-Dimethyl-butylbromid ¹⁶⁴: 19.4 g (190 mmol) 3,3-Dimethylbutanol, 11.1 g (95.6 mmol) konz. H_2SO_4 und 27.6 g (286 mmol) 48-proz. wäbr. HBr wurden 2 d unter Rückfluß gekocht. Die abgetrennte organische Phase wurde mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation bei $38^\circ\text{C}/10$ Torr ergab 20.6 g (70 %) 3,3-Dimethylbutylbromid. (Lit. ¹⁶⁴ 58.5 - $59^\circ\text{C}/51$ Torr, 40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.07$ (s, 3 CH_3), 8.20 (m, CH_2), 6.65 (m, CH_2).

4,4-Dimethyl-pentanol ¹⁶⁵ wurde in 60-proz. Ausb. erhalten.

4,4-Dimethyl-pentylbromid ¹⁶⁶: 10.6 g (91.0 mmol) 4,4-Dimethylpentanol, 5.27 g (45.5 mmol) konz. H_2SO_4 , 13.5 g (136 mmol) wäbr. HBr wurden 20 h bei 75°C gerührt. Die Destillation bei $41.5^\circ\text{C}/10$ Torr ergab 11.4 g (75 %) farbloses Öl (Lit. ¹⁶⁶ 56 - $57^\circ\text{C}/19$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.08$ (s, 3 CH_3), 8.50 - 8.88 (m, CH_2), 7.85 - 8.42 (m, CH_2), 6.65 (t, CH_2).

1. Ohne Cyclohexen: 10 ml (10.4 mmol) 1.04 M tert.-Butyllithium in Pentan wurden in 20 min in 3.491 g (27.0 mmol) Bromchlormethan in 15 ml n-Pentan bei -50°C eingetropft. Nach 21 h erfolgte Hydrolyse mit 40 ml wäbr. N Ammoniumchlorid und Zusatz von 106.0 mg Toluol. Die organische Phase des Reaktionsgemisches wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und analysiert (Tab. 128).

Tab. 128. KGC-Analyse des Versuchs 1; Bedingungen wie in Tab. 119.
Experimentelle Daten ad Tab. 40 und 41.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	PA	f _{exp.}	mmol
tert.-Bu-	13.42	15.50	32	309.2	309.2	3.47	7.83
tylbromid	13.60	21.43	32	309.2			
	12.00	16.05	32	299.2			
2,2-Dime-	16.30	6.05	16	73.3	73.2	2.87	1.39
thylpropyl-	16.20	3.43	16	72.5			
bromid	14.78	6.42	16	73.7			
Toluol	18.45	7.73	16	106.0	106.0	1.00	
	18.30	10.92	16	106.0			
	16.15	8.45	16	106.0			
3,3-Dime-	23.30	16.47	2	35.65	35.87	2.51	0.543
thylbutyl-	23.10	11.86	4	36.35			
bromid	20.49	8.95	4	35.61			
4,4-Dime-	33.99	8.63	1	13.63	14.13	2.27	0.179
thylbromid	33.58	12.90	1	14.36			
	29.62	10.00	1	14.39			

2. Mit 0.196 M Cyclohexen: 10 ml (10.4 mmol) 1.04 M tert.-Butyl-lithium in Pentan tropfte man in 20 min zu 3.491 g (27.0 mmol) Bromchlormethan und 0.50 ml (4.87 mmol) Cyclohexen in 14.5 ml Pentan bei -50°C. Nach 21 h wurde das Reaktionsgemisch mit 106.0 mg Toluol als internem Standard versetzt und, wie oben beschrieben, nach Hydrolyse analysiert (Tab. 129).

Tab. 129. KGC-Analyse des Versuchs 2; Bedingungen wie in Tab. 119.
Experimentelle Daten ad Tab. 41.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
tert.-Butyl- bromid	11.88	12.15	32	314.1	312.2	3.47	7.91
	11.88	18.90	32	310.3			
	11.82	20.82	32	300.0			
2,2-Dime- thylpropyl- bromid	14.60	4.90	16	77.56	77.46	2.87	1.47
	14.60	7.77	16	77.77			
	14.59	8.65	16	77.04			
Toluol	15.97	6.10	16	106.0	106.0	1.00	
	15.90	9.65	16	106.0			
	15.89	10.93	16	106.0			
Norcaran	17.60	3.40	16	65.12	64.5	1.23	0.824
	17.58	5.28	16	64.14			
	17.58	5.98	16	64.18			
3,3-Dime- thylbutyl- bromid	20.19	6.50	4	35.7	36.4	2.51	0.527
	20.10	20.88	2	36.3			
	20.03	12.14	4	37.1			
4,4-Dime- thylpentyl- bromid	29.40	6.51	1	13.0	13.4	2.27	0.172
	29.21	10.53	1	13.3			
	29.25	12.55	1	14.0			

3. Mit 1.96 M Cyclohexen: 10 ml (10.4 mmol) 1.04 M tert.-Butylli-
thium in Pentan wurden in 20 min in 3.491 g (27.0 mmol) Bromchlor-
methan und 5 ml (48.7 mmol) Cyclohexen in 10 ml Pentan bei -50°C
eingetropft. 21 h später wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert,
mit 106.0 mg Toluol versetzt und gaschromatographisch analysiert
(Tab. 130).

Tab. 130. KGC-Analyse des Versuchs 3; Bedingungen wie in Tab. 119.
Experimentelle Daten ad Tab. 41.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
tert.-Butyl- bromid	11.80	13.01	32	329.1	329.1	3.47	8.33
	11.80	17.38	32	344.9			
	11.88	17.02	32	329.2			
2,2-Dime- thylpropyl- bromid	14.60	4.20	16	65.72	64.97	2.87	1.23
	14.52	5.38	16	65.69			
	14.58	5.35	16	63.50			
Toluol	15.95	6.20	16	106.0	106.0	1.00	
	15.80	7.98	16	106.0			
	15.90	8.19	16	106.0			
Norcaran	17.55	5.72	16	107.6	108.0	1.23	1.38
	17.55	7.39	16	109.1			
	17.58	7.50	16	107.3			
3,3-Dime- thylbutyl- bromid	20.15	11.90	2	32.1	32.0	2.51	0.487
	20.12	15.00	2	31.7			
	20.05	7.90	4	32.2			
4,4-Dime- thylpentyl- bromid	29.31	5.92	1	11.6	11.5	2.27	0.146
	29.30	7.30	1	11.2			
	29.20	7.90	1	11.7			

D. Phenyllithium und Bromchlormethan

1. In Pentan: Zu einer auf -55°C gekühlten Lösung von 28.9 g (223 mmol) Bromchlormethan und 8.17 g (99.5 mmol) Cyclohexen in 25 ml Diethylether wurden während 1 h 15 ml (15.8 mmol) einer 1.05 M ether. Phenyllithium zugetropft. 7 h später wurde auf 0°C erwärmt, mit 20 ml wäbr. Ammoniumchlorid hydrolysiert und mit 516.4 mg Phenylcyclohexan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch (Tab. 131).

Tab. 131. KGC-Analyse des Versuchs 1; Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 130°C, Injektionstemp. 200°C, Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 42.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
Norcaran		- nicht gemessen -					
		- nicht gemessen -					
	10.85	2.05	4	20.48	20.48	1.04	0.22
Brombenzol	15.25	19.21	64	513.7	513.7	1.59	5.20
		- nicht gemessen -					
		- nicht gemessen -					
Benzyl-	25.45	9.20	32	205.3	202.1	2.26	2.67
bromid	25.69	13.14	8	198.9			
		- nicht gemessen -					
1-Brom-2-	38.82	8.22	16	139.9	139.9	1.99	1.50
phenylethan	39.18	12.11	4	139.8			
		- nicht gemessen -					
1-Brom-3-	63.61	4.68	1	8.2	7.6	1.80	0.069
phenyl	64.19	1.49	1	7.1			
Phenyl-	75.13	15.68	16	516.4	516.4	1.00	
cyclo-	74.75	11.72	8	516.4			
hexan	74.82	7.50	4	516.4			
Diphenyl	106.01	3.81	1	11.07	11.07	0.91	0.065
		- nicht gemessen -					
		- nicht gemessen -					
Dibenzyl	198.05	14.99	2	163	154	0.94	0.796
	198.35	9.99	1	146			
		- nicht gemessen					

2. In Diethylether: 20 ml (26.0 mmol) 1.3 M ether. Phenyllithium wurden vorgelegt und der Diethylether bei Raumtemp. im Ölpumpen-vakuum entfernt. Dem farblosen, kristallinen Phenyllithium wurden 30 ml n-Pentan und 10 ml (98.6 mmol) Cyclohexen zugegeben. Nach Kühlen des heterogenen Systems auf -40°C wurden in 60 min 19.3 g (149 mmol) Bromchlormethan zugetropft. 7 h später wurde bei 0°C hydrolysiert, mit 503.2 mg Phenylcyclohexan als Standard versetzt und mit 2mal 25 ml N wäßr. Ammoniumchlorid gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat erfolgte die gaschromatographische Analyse der organischen Phase (Tab. 132).

Tab. 132. KGC-Analyse des Versuchs 2; Bedingungen wie in Tab. 131. Experimentelle Daten ad Tab. 43.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{\text{PA}}$	$f_{\text{exp.}}$	mmol
Norcaran	11.10	6.70	8	103.1	94.8	1.04	1.03
	11.08	3.65	16	86.5			
	- nicht gemessen -						
Brombenzol	15.72	19.32	16	842.2	801.7	1.59	8.12
	15.68	22.70	16	761.2			
	- nicht gemessen -						
Benzylbromid	26.20	12.42	2	112.8	103.5	2.26	1.37
	26.10	15.08	2	105.2			
	planimetriert:			92.5			
1-Brom-2-phenyl-ethan	39.93	8.12	1	56.2	55.9	1.99	0.60
	40.10	9.58	1	51.4			
	planimetriert:			60.2			

Fortsetzung Tab. 132.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$\overline{PA}$	$f_{exp.}$	mmol
1-Brom-3-phenyl-		- nicht gemessen -					
propan	65.71	2.30	1	0.559	0.559	1.80	0.005
Phenylcyclo-	76.32	9.51	4	503.2	503.2	1.00	
hexan	76.64	12.28	4	503.2			
	76.32	7.00	256	503.2			
Diphenyl	108.8	2.32	1	43.76	42.2	0.91	0.249
	108.6	2.80	1	40.64			
		- nicht gemessen -					
Dibenzyl	203.6	6.93	4	977.9	934	0.94	4.82
	203.5	8.90	4	968.2			
		planimetriert:		855.2			

Alle Reaktionsprodukte wurden auf zwei Kapillarsäulen (Apiezon L, 25m und Silikon SE 30, 25m) mit authent. Substanzen mischidentifiziert.

1-Brom-2-phenyl-ethan und 1-Brom-3-phenyl-propan ¹⁶⁷ wurden durch die Umsetzung mit Phosphor(III)bromid aus den entsprechenden Alkoholen gewonnen.

E. n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan

1. Qualitativer Nachweis der Reaktionsprodukte

a) 200 ml (400 mmol) 2.00 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 3 h einer auf -50°C gekühlten Lösung von 80.8 g (400 mmol) 2,2-Di-

bromopropan in 200 ml Diethylether zugetropft. Nach 17 h wurde hydrolysiert und die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei die Badtemperatur 50°C nicht überstieg.

n-Butylbromid war auf zwei Kapillarsäulen (Apiezon L, 25m und Silikon SE 30, 25m) mit authent. Präparat identisch. Ausb. 50 % (NMR).

2-Brom-2-methyl-hexan ¹⁶⁷ wurde auf den gleichen Säulen mischidentifiziert. Auch das NMR-Spektrum der isolierten Verbindung stimmte mit dem der authent. Probe überein. Ausb. 8 % (NMR).

3-Brom-2-methyl-hexan wurde durch Vergleich der NMR-Spektren sowie durch gemischte Identifizierung mit der authentischen Substanz ¹⁶⁸ auf den beiden Kapillarsäulen gesichert.

1-Brom-2-methyl-hexan wurde aufgrund der Retentionszeit, des Massenspektrums sowie des NMR-Spektrums wahrscheinlich gemacht.

2-Brom-3,3,2-trimethylheptan. Die NMR-Spektren (Abb.30) der isolierten und synthet. Verbindung stimmten überein. Eine KGC-Mischidentifizierung war nicht durchführbar, da sich die hochsiedende (ca. 200°C) Substanz auf der Säule zersetzte.

b) 7,7-Dimethyl-norcaran

50 ml (110 mmol) 2.2 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 2 h

einem auf -65°C gekühlten Gemisch von 41.9 (208 mmol) 2,2-Dibrompropan und 161.9 g (1.97 mol) Cyclohexen zugetropft. Nach 12 h hydrolysierte man mit N wäßr. Ammoniumchlorid und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat. Unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen wurden Hexan, Cyclohexen und n-Butylbromid weitgehend abdestilliert, die eingeengte Lösung geteilt und eine Hälfte davon nach Zusatz von methanol. Kaliumhydroxid 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Danach wurde mit Wasser versetzt und mit Pentan ausgezogen. Die org. Phase wurde nach Neutralisation und Trocknen über Magnesiumsulfat der präparativen GC (APG) unterworfen und lieferte ca. 0.70 g (Gesamtausb. 10 %) 7,7-Dimethylnorcaran als farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 27.

(KS 4) 2.866 mg Subst., 9.112 mg CO_2 , 3.230 mg H_2O .

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98

Gef. C 86.77 H 12.61

Die zweite Hälfte des Reaktionsgemisches zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen des 7,7-Dimethylnorcarans die des 2-Brom-2-methylhexans.

2. Synthese von Vergleichspräparaten

a) 2-Brom-2-methylhexan

2-Methyl-hexan-2-ol ^{170} wurde in 65-proz. Ausbeute in einer GRIGNARD ^{169} -Reaktion aus 12.2 g (0.50 g-Atom) Magnesium, 68.5 g (0.50 mol) n-Butylbromid und 29.0 g (0.50 mol) Aceton in 205 ml Diethylether dargestellt (Lit. ^{170} 60 %, $144^{\circ}\text{C}/760$ Torr).

2-Brom-2-methyl-hexan¹⁶⁷: Zu 77.1 g (664 mmol) 2-Methylhexan-2-ol wurden bei -20°C 59.8 g (221 mmol) Phosphor(III)-bromid getropft. 3 h nach Erwärmen auf 0°C wurde hydrolysiert, neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ausb. 110 g (93 %), Sdp. 73 - 74°C/48 Torr. ¹H-NMR: s. Abb. 28.

(KS 7) 3.005 mg Subst., 5.198 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₇H₁₅Br (179.1) Ber. C 46.94 H 8.44
Gef. C 47.21 H 8.38

b) 3-Brom-2-methyl-hexan¹⁶⁸

wurde neben 2-Brom-2-methyl-hexan aus 2-Methylhexan-3-ol (FLUKA) mit Phosphor(III)-bromid erhalten.

c) 2-Brom-2,3,3-trimethylheptan

2-Chlor-2-methyl-hexan¹⁷¹: 34.9 g (0.30 mol) 2-Methylhexan-2-ol wurden bei -30°C 13.74 g (0.10 mol) Phosphor(III)-chlorid zuge-
tropft. Nach Erwärmen auf -10°C ließ man das Gemisch 1 h stehen und fraktionierte nach Hydrolyse und Trocknen an der Drehband-
kolonne. Ausb. 37.0 g (92 %), Sdp. 61 - 61.5°C/58 Torr (Lit. ¹⁷¹ 59.5°C/52 Torr). ¹H-NMR: τ = 8.47 (s, 2 CH₃).

2,3,3-Trimethylheptan-2-ol

Verfahren A. 4.23 g (610 mg-Atom) Lithium-Schnitzel wurden in 200 ml trockenem Petroleum unter Zusatz von 100 mg Natrium und 2 Tropfen Ölsäure auf 220°C erhitzt. Sobald das Lithium zu

schmelzen begann, wurde 15 min mit einem Hershberg-Rührer kräftig gerührt. Nach Erkalten der silbrig-weißen Lithium-Dispersion wurde das Petroleum abpipettiert und der Lithium-Sand mehrmals mit absol. Diethylether gewaschen. Bei -40°C wurden dann 41.0 g (305 mmol) 2-Chlor-2-methyl-hexan in 100 ml Diethylether zu der Lithium-Natrium-Dispersion in 50 ml Diethylether während 2 h unter Rühren und Stickstoff zugetropft. Nach 30 min weiteren Rührens wurden dem auf -70°C gekühlten Gemisch 17.7 g (304 mmol) Aceton in 30 ml Ether zugetropft. Hydrolyse und Destillation an der Drehbandkolonne ergaben 9.58 g (20 %) 2,3,3-Trimethylheptan-2-ol. Sdp. $82 - 82.5^{\circ}\text{C}/20$ Torr. $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 9.14$ (s, 2 CH_3), 8.85 (s, 2 CH_3), 7.13 (s, OH).

Verfahren B. α, α -Dimethyl-capronsäure ¹⁷² wurde in 89-proz.

Ausb. erhalten. Sdp. $109 - 110^{\circ}\text{C}/10$ Torr. (Lit. ¹⁷² 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.78$ (s, 2 CH_3), -0.08 (s, CO_2H).

α, α -Dimethyl-capronsäure-methylester wurde aus der Carbonsäure durch Veresterung mit ether. Diazomethan dargestellt. Sdp. $52 - 52.5^{\circ}\text{C}/10$ Torr.

Unter Stickstoff als Schutzgas wurden 63.2 ml (126 mmol) 2.0 M ether. Methyllithium zu 10 g (63.2 mmol) α, α -Dimethylcapronsäure-methylester in 50 ml Diethylether bei -20°C zugetropft. Die Destillation bei $77 - 79^{\circ}\text{C}/12$ Torr ergab 8.95 g (90 %) 2,3,3-Trimethylheptan-2-ol. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.14$ (s, 2 CH_3), 8.85 (s, 2 CH_3), 8.06 (s, OH).

2-Brom-2,3,3-trimethyl-heptan: 1.845 g (6.82 mmol) Phosphor(III)-bromid wurden bei -30°C zu 3.24 g (20.4 mmol) 2,3,3-Trimethylheptan-2-ol zugetropft. Nach Erwärmen auf -5°C und 3 h bei dieser Temp. wurde neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ausb. 3.21 g (71 %). Das Produkt wurde mehrmals in einem Mikrokölbchen bei $50^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr destilliert, gab aber keine korrekte CH-Analyse; der zu hohe C-Wert (C ber. 54.3 %, gef. 60.3 %) wies auf teilweisen HBr-Verlust. $^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 30.

Das KGC (Säulentemp. 130°C , Injektionstemp. 200°C , Apiezon L, 25m) zeigte zwei Hauptsignale mit einer für Olefine typischen Retentionszeit.

3. n-Butyllithium und Ethylenbromid in Gegenwart von 2-Brom-2-methyl-hexan in Pentan

10 ml (19.2 mmol) 1.92 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 3.61 g (19.2 mmol) auf -30°C gekühltes Ethylenbromid und 440.7 mg (2.46 mmol) 2-Brom-2-methyl-hexan in 40 ml n-Pentan in 15 min getropft. Nach 3 h wurde nach Hydrolyse mit 279.0 mg Ethylbenzol als internem Standard versetzt und KGC-analysiert (Tab. 133).

Tab. 133. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad S. 202 und 203.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
n-Butylbromid	14.00	9.40	32	1163	2.09	17.9	93
Octan	16.20	0.50	32	71.56	1.05	0.67	7.0

Fortsetzung Tab. 133.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
Ethylbenzol	20.05	3.15	16	279.0	1.00		
2-Brom-2-methyl-hexan	24.70	13.90	1	94.79	4.65	2.46	
Material-bilanz							100

4. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte

a) 10 ml (19.2 mmol) 1.92 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 60 min dem auf -70°C gekühlten, gerührten Gemisch von 6.24 g (30.9 mmol) 2,2-Dibrompropan in 40 ml (396 mmol) Cyclohexen zugeotropft. 4 h später hydrolysierte man bei 0°C mit N wäBr. Ammoniumchlorid, gab 204.7 mg Ethylbenzol als internen Standard zu und unterwarf die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat der KGC-Analyse (Tab. 134).

Tab. 134. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m; Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C; Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten zu Tab. 48.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	15.35	19.00	16	512.0	2.09	7.82
Ethylbenzol	21.20	5.50	16	204.7	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	25.70	7.25	4	81.78	4.65	2.12

Fortsetzung Tab. 134.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
7,7-Dime- thyl-nor- caran	28.10	14.42	4	177.8	1.34	1.93
3-Brom-2- methylhexan	29.40	4.85	4	62.58	4.65	1.63
1-Brom-2- methylhexan	31.80	2.00	1	6.98	4.65	0.18

b) 10 ml (19.2 mmol) 1.92 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 60 min in auf -40°C gekühltes Gemisch von 6.24 g (30.9 mmol) 2,2-Dibrompropan und 5 ml (49.3 mmol) Cyclohexen in 45 ml n-Pentan eingerührt. Nach Hydrolyse und Zugabe von 262.9 mg Ethylbenzol erfolgte 6 h später die Aufarbeitung wie oben beschrieben (Tab. 135).

Tab. 135. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 48.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butyl- bromid	16.38	10.8	32	602.9	2.09	9.21
Ethylbenzol	22.69	6.80	16	262.9	1.00	
2-Brom-2-me- thylhexan	27.50	8.10	4	94.89	4.65	2.47
7,7-Dime- thyl-norcaran	30.00	7.50	4	95.85	1.34	1.05
3-Brom-2-me- thylhexan	31.40	5.20	4	69.56	4.65	1.81
1-Brom-2-me- thylhexan	33.90	3.20	1	11.55	4.65	0.30

c) 10 ml (19.2 mmol) 1.92 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 60 min dem auf -40°C gekühlten Gemisch von 6.24 g (30.9 mmol) 2,2-Dibrompropan und 5 ml (49.3 mmol) Cyclohexen in 50 ml n-Pentan zugetropft. 21 h später erfolgte Hydrolyse und die Zugabe von 262.3 mg Ethylbenzol (Tab. 136).

Tab. 136. KGC-Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 48.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	16.70	5.95	128	548.0	2.09	8.45
Ethylbenzol	23.20	8.20	32	262.3	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	28.18	9.00	8	87.42	4.65	2.15
7,7-Dimethyl-norcaran	30.80	7.15	8	76.02	1.34	0.82
3-Brom-2-methylhexan	32.25	6.50	8	72.25	4.65	1.88
1-Brom-2-methylhexan	34.40	7.80	1	11.56	4.65	0.30

d) Der vorstehende Versuch wurde unter Austausch des Pentans gegen 50 ml absol. Tetrahydrofuran als Solvens ausgeführt. 5 h später erfolgte wie üblich Hydrolyse und Zugabe von 261.1 mg Ethylbenzol. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßr. Phase mit 3 x 20 ml Pentan gewaschen und die vereinigte organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat der KGC-Analyse unterworfen (Tab. 137).

Tab. 137. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 50.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	16.60	11.20	32	1050.5	2.09	16.03
Ethylbenzol	23.10	4.00	16	261.1	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	27.90	1.85	4	36.46	4.65	0.95
7,7-Dimethyl-norcaran	30.55	0.90	4	19.42	1.34	0.21
3-Brom-2-methylhexan	31.90	0.20	4	4.51	4.65	0.12
1-Brom-2-methylhexan	34.50	1.85	1	11.27	4.65	0.29

e) Gleicher Versuch in 50 ml Diethylether; nach 3 h bei -70°C wurde hydrolisiert und 235.7 mg Ethylbenzol zugesetzt (Tab. 138).

Tab. 138. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 50.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	15.15	7.75	64	1141	2.09	17.40
Ethylbenzol	21.05	4.61	16	235.7	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	25.50	6.20	4	95.98	4.65	2.35
7,7-Dimethyl-norcaran	27.80	13.75	4	232.1	1.34	2.49
3-Brom-2-methylhexan	28.95	1.20	4	21.09	4.65	0.55
1-Brom-2-methylhexan	31.28	2.65	1	12.58	4.65	0.33

f) Der unter e) beschriebene Versuch wurde mit 30 ml (296 mmol) Cyclohexen in 30 ml Diethylether wiederholt (Tab. 139).

Tab. 139. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 51.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	16.40	10.70	32	711.2	2.09	11.01
Ethylbenzol	22.80	5.65	16	261.1	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	27.50	3.30	4	45.98	4.65	1.20
7,7-Dimethyl-norcaran	30.20	13.00	8	397.8	1.34	4.32
3-Brom-2-methylhexan	31.45	0.40	8	12.75	4.65	0.33
1-Brom-2-methylhexan	34.00	2.00	1	8.61	4.65	0.22

g) 10 ml (21.1 mmol) 2.11 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 60 min dem auf -70°C gekühlten Gemisch von 8.91 g (44.1 mmol) 2,2-Dibrompropan in 40 ml Diethylether zugetropft. Nach 4 h kühlte man auf -80°C, setzte 250.9 mg Ethylbenzol zu und analysierte gaschromatographisch ohne vorhergehende Hydrolyse. Um auch das bei der Reaktion entstandene Propen quantitativ zu erfassen, wurde die Metallkanüle der Injektionsspritze durch 3 min Eintauchen in die Reaktionslösung gekühlt. Dann erst wurde die Probe aufgezogen und rasch in den Gaschromatographen injiziert (Tab. 140).

Tab. 140. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad Tab. 52.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
n-Butylbromid	15.0	10.50	64	926.4	2.09	14.1
Ethylbenzol	21.6	7.9	16	250.9	1.00	
2-Brom-2-methylhexan	26.8	8.2	8	161.6	4.65	4.20
3-Brom-2-methylhexan	30.9	2.8	4	346.1	4.65	0.83
1-Brom-2-methylhexan	33.5	4.5	1	13.9	4.65	0.36
Propen				250.9	0.93	11.55

3. Carboxylierung des Systems n-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan

Bei -40°C wurden 10 ml (19.2 mmol) n-Butyllithium in Hexan in 20 min zu 6.24 g (30.9 mmol) 2,2-Dibrompropan in 50 ml n-Pentan bzw. in einem analogen Versuch in 50 ml Diethylether zugetropft. Nach 40 min wurde feingepulvertes Trockeneis zugegeben. 30 min später wurde mit Natriumcarbonat hydrolysiert, die wäbr. alkalische Phase mit 2 N H₂SO₄ angesäuert und die entstandenen Carbonsäuren in Diethylether aufgenommen. Die Etherphase wurde über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet und mit ether. Diazomethan bis zur bestehenden Bläßgelb-Färbung versetzt. Durch KGC-Mischidentifizierung mit den authent. Substanzen wurden Valeriansäuremethylester, Spuren von α-Bromisobuttersäuremethylester¹⁷³ und α,α-Dimethylcapronsäuremethylester nachgewiesen. Die Hauptsignale des Chromatogramms wurden jedoch nicht identifiziert.

F. n-Butyllithium und Tetramethylethylenbromid in Pentan

In 30 min wurden 10 ml (20,8 mmol) 2.08 M n-Butyllithium in Hexan in 5.22 g (21.7 mmol) auf -10°C gekühltes Tetramethylethylenbromid in 40 ml n-Pentan eingerührt; schon während der Zugabe fiel Lithiumbromid aus. Nach Hydrolyse und Zusatz von 263.2 mg Toluol als internem Standard wurde gaschromatographisch analysiert (Tab. 141).

Tab. 141. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad S. 203.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl	% TME
n-Butan	10.00	2.7	256	268.5	0.9	4.2	20	
Tetramethylethylen (TME)	11.30	10.2	256	1146	1.37	18.7		86
n-Butylbromid	13.00	20.3	64	656.2	2.40	11.5	55	
Toluol	14.6	14.5	32	263.2	1.00			
Octan	15.1	11.4	32	214.0	1.09	2.05	20	
Tetramethylethylenbromid	38.6	9.0	16	216.0	3.4	3.0		14
Materialbilanz							95	100

G. n-Butyllithium und n-Butylbromid in n-Pentan

Bei Raumtemp. wurden 10 ml (20,8 mmol) 2.08 M n-Butyllithium in Hexan in 30 min zu 2.20 ml (20,6 mmol) n-Butylbromid in 40 ml

n-Pentan getropft. Nach weiteren 60 min wurde die nahezu klare Reaktionslösung auf -10°C gekühlt und hydrolysiert. Die gaschromatographische Analyse erfolgte nach Zugabe von 313.2 mg Toluol (Tab. 142).

Tab. 142. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 134. Experimentelle Daten ad S. 204.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol	% Butyl
n-Butylbromid	13.0	8.9	256	1159	2.4	20.3	98
Toluol	14.6	8.6	64	313.2	1.0		
Octan	15.2	0.6	32	11.7	1.09	0.11	1.0
Materialbilanz							99

H. tert.-Butyllithium und 2,2-Dibrompropan

In 45 min wurden 10 ml (20 mmol) 2.0 M tert.-Butyllithium in n-Pentan dem auf -70°C gekühlten Gemisch von 10 ml (98 mmol) Cyclohexen und 3 ml (26 mmol) 2,2-Dibrompropan in 10 ml Diethylether zugetropft. Nach weiteren 150 min wurde hydrolysiert, mit 263.9 mg Mesitylen als internem Standard versetzt und wie üblich analysiert (Tab. 143).

Tab. 143. KGC-Analyse: Golaysäule Apiezon L, 25m, Säulentemp. 100°C, Injektionstemp. 130°C. Experimentelle Daten ad Tab. 53.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{exp.}	mmol
tert.-Butyl-bromid	14.5	9.5	32	500.5	3.42	12.5
2-Brom-2,3,3-trimethylbutan	27.9	9.2	1	29.1	1.79	0.30
7,7-Dimethyl-norcaran	28.8	14.7	4	191.6	1.34	2.07
Mesitylen	35.6	16.3	4	263.9	1.00	

I. Methylolithium und 2,2-Dibrompropan

15 ml (16.7 mmol) 1.12 M ether. Methylolithium wurden zu 30 ml (26 mmol) 2,2-Dibrompropan in 5 ml Diethylether bei -70°C getropft. Nach 3 h wurde hydrolysiert, mit 301 mg Mesitylen als internem Standard versetzt und KGC-analysiert (Tab. 144).

Tab. 144. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 143. Experimentelle Daten ad S. 205.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	f _{ber.}	mmol
Methylbromid	11.05	7.05	32	292.9	4.71	14.5
tert.-Butyl-bromid	12.3	3.3	4	19.1	2.29	0.32
iso-Butyl-bromid	13.2	3.15	4	19.5	1.72	0.25
Mesitylen	30.5	21.0	4	301	1.00	

In Gegenwart von 10 ml (98 mmol) Cyclohexen entstanden bei dieser Reaktion 1.6 mmol (10 %) 7,7-Dimethyl-norcaran.

K. Phenyllithium und 2,2-Dibrompropan

15 ml (20.1 mmol) 1.34 M ether. Phenyllithium (dargestellt aus Diphenylquecksilber) wurden in 20 min dem auf -50°C gekühlten Gemisch von 6.24 g (30.9 mmol) 2,2-Dibrompropan in 40 ml (395 mmol) Cyclohexen zugetropft. Nach 3 h wurde hydrolysiert, mit 261.4 mg Ethylbenzol versetzt und KGC-analysiert (Tab. 145).

Tab. 145. KGC-Analyse: Bedingungen wie Tab. 143. Experimentelle Daten ad Tab. 54.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$f_{\text{exp.}}$	mmol
2,2-Dibrompropan	16.72	14.30	32	729.7	4.98	18.0
Ethylbenzol	21.15	8.10	16	261.4	1.00	
7,7-Dimethyl-norcaran	28.00	11.70	8	249.9	1.34	2.70
Brombenzol	28.75	8.50	32	745.8	2.06	9.78
-Bromcumol	33.50	11.00	4	140.6	1.88	1.33

2-Brom-2-phenyl-propan ¹⁷⁵ wurde durch Bromierung von Cumol in Tetrachlorkohlenstoff in 90-proz. Ausb. erhalten.

L. n-Butyllithium und 1,1-Dibrom-ethan

10 ml (23.6 mmol) 2.36 M n-Butyllithium in Hexan wurden in 15 min in 9.40 g (50.3 mmol) 1,1-Dibrom-ethan und 4.045 g

(49.3 mmol) Cyclohexen in 25 ml n-Pentan bei -75°C eingetropft. Nach 15 h wurde mit 25 ml N Ammoniumchlorid hydrolysiert, mit 329.0 mg Toluol versetzt und nach Trocknen über Magnesiumsulfat KGC-analysiert (Tab. 146).

Tab. 146. KGC-Analyse: Golaysäule Silikon SE 30, 25m; Säulentemp. 90°C , Injektionstemp. 130°C , Papiervorschub 4 cm/min. Experimentelle Daten ad Tab. 55.

	t(cm)	h(cm)	E	PA	$f_{\text{exp.}}$	mmol
n-Butylbromid	16.00	19.86	64	1075	2.60	20.4
Toluol	17.40	5.59	64	329.0	1.00	
exo-7-Methyl-norcaran	21.79	3.60	16	66.34	1.29	0.777
2-Brom-hexan	23.15	14.61	16	286.0	2.10	3.64
endo-7-Me-thyl-norcaran	26.38	4.13	16	92.13	1.29	1.08

Hexan-2-ol ¹⁷⁴ wurde durch GRIGNARD ¹⁶⁹-Reaktion in 66-proz. Ausbeute aus n-Butylbromid, Magnesium und Acetaldehyd erhalten.

2-Brom-hexan ¹⁷⁶ stellte man daraus in 74-proz. Ausb. dar. Sdp. $76 - 78^{\circ}\text{C}/20$ Torr (Lit. $144^{\circ}\text{C}/760$ Torr).

exo/endo-7-Methyl-norcaran ⁴⁰

Während 30 min wurden bei Raumtemp. 6.28 g (58.5 mmol) Diethylzink zu 22.72 g (84.1 mmol) 1,1-Diodethan und 3.50 g (42.3 mmol) Cyclohexen in 21 ml Pentan, wobei sich das Reaktionsgemisch bis

zum gelinden Sieden erwärmte, zugegeben. Während der Zugabe fiel Zinkiodid aus. Nach 24 h wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml 1-proz. HCl bei 0°C hydrolysiert und die abgetrennte organische Phase nach Neutralisation mit 1 N Natriumhydrogencarbonat und Trocknen über Magnesiumsulfat KGC-analysiert.

Das Kapillarchromatogramm zeigte neben Ethyliodid und dem ersten Homologisierungsprodukt: 2-Iod-butan die Methylenierungsprodukte exo- und endo-7-Methyl-norcaran. Das Produktgemisch wurde mit methanolischem Kaliumhydroxid über Nacht unter Rückfluß gekocht und neutralisiert. Die stereoisomeren 7-Methyl-norcarane wurden durch präp. KGC (Apiezon L, 4m, Säulentemp. 80°C, Injektionstemp. 120°C, H₂-Druck 5 at) getrennt. Ausb.: exo-7-Methyl-norcaran 0.91 g (19 %, Lit. ⁴⁰ 26 %), endo-7-Methyl-norcaran 1.29 g (27 %, Lit. ⁴⁰ 40 %). ¹H-NMR: Abb. 31.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Dialkylzink reagiert mit Zinkcarbenoiden $X-Zn-CH_2-Hal$ unter Kettenverlängerung (Homologisierung) am metall-gebundenen Alkyl. Bis(iodmethyl)zink ist dabei rascher als Iodmethylzinkiodid.
2. Die Umsetzung des Diethylzinks mit Methyleniodid ist rascher als die Homologisierung des Diethylzinks. Gibt man Diethylzink zu überschüssigem Methyleniodid in Diethylether, gelangt man zu einer annähernd reinen Lösung von Bis(iodmethyl)zink.
3. Zinkcarbenoide treten mit Alkylolithium wesentlich rascher als mit Dialkylzink in die Homologisierung ein. Für die Homologisierung wurde ein Mechanismus über π -Komplexe wahrscheinlich gemacht. In einer verwandten Reaktion tritt Diethylzink mit Diazomethan zu Dialkylzink und Polymethylen zusammen, während mit Diazoneopentan das 2,2-Dimethylpentan entsteht.
4. Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid zerfallen in Diethylether nach zweiter Reaktionsordnung, das erstere rascher als das zweite, unter Bildung von Ethylen. Eine Modellreaktion bietet die Umsetzung des Bis(iodmethyl)zinks mit Diazoessigsäuremethylester zu Acrylsäuremethylester.
5. Die Umsatzkurve der Reaktion des Bis(iodmethyl)zinks mit Cyclohexen und anderen Alkenen fügt sich keinem einfachen Geschwin-

digkeitsgesetz. Aus Anfangssteigungen und Umsatzkurven bei Konzentrationsvariation ergibt sich die zweite Reaktionsordnung für Bis(iodmethyl)zink und die erste für das Alken. Ein Mechanismus über einen dimeren Zinkcarbenoid-Komplex wird diskutiert.

6. Nach der ersten Reaktionshälfte ist aus Bis(iodmethyl)zink das langsamer methylenierende Iodmethylzinkiodid entstanden. Die Umsatzkurve der zweiten Reaktionshälfte ist identisch mit derjenigen, die man bei der Reaktion des SAWADA-Reagens, d.i. aus Ethylzinkiodid und Diiodmethan bereitetes Iodmethylzinkiodid, beobachtet. Auch das Iodmethylzinkiodid tritt mit zweiter Reaktionsordnung in die Methylenierung ein.
7. In der etherischen Lösung des Iodmethylzinkiodids stellt sich vermutlich ein SCHLENK-Gleichgewicht mit Bis(iodmethyl)zink und Iodmethylzinkiodid ein. Die methylenierende Aktivität des SAWADA-Reagens geht aber nicht, oder zumindest nicht allein auf das im Gleichgewicht auftretende Bis(iodmethyl)zink zurück. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten des Cyclohexens und 1-Ethoxyisobutens sind für die beiden Zinkcarbenoide verschieden. Das Versuchsmaterial bedarf der Erweiterung.
8. Das aus Zink-Kupfer-Paar und Methyleniodid bereitete SIMMONS-SMITH-Reagens scheint mit einem ZnI_2 -haltigen SAWADA-Reagens übereinzustimmen, wie die Umsatzkurve mit Cyclohexen lehrt.
9. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Lithiumcarbenoiden sind bei den Zinkcarbenoiden Methylenierung und Homologisierung konkurrierende Reaktionswege.

10. Das SAWADA-Reagens reagiert mit Zink-Kupfer-Paar bzw. Magnesium zu Methylen-bis(metalliodid), das Benzaldehyd in Styrol überführt.
11. Triethylaluminium reagiert mit Diiodmethan in Abwesenheit von Donator-Solventien unter Halogen-Metall-Austausch zu Iodmethyldiethylaluminium. Dieses homologisiert Triethylaluminium, wobei nach Iodolyse die ersten vier Homologen nachgewiesen werden.
12. Das System Triethylaluminium/Diiodmethan liefert mit Cyclohexen über 90 % Norcaran.
13. Methylen-bis(aluminiumdibromid) reagiert in Abwesenheit von Donator-Solventien mit Benzophenon zu 1,1-Diphenylethylen.
14. Der Umsetzung des Butyllithiums mit Bromchlormethan unter Bildung des Chlormethylolithiums schließt sich die Homologisierung des Butyllithiums als rasche Folgereaktion an. Im System Butyllithium und Dibrommethan wird die Homologen-Ausbeute vom Solvens (Diethylether oder Pentan) nicht beeinflusst.
15. Die schon von BURGER aufgefundene Nicht-Konkurrenz von Methylenierung und Homologisierung mit Chlormethylolithium bei -50°C vermag ich zu bestätigen. Offensichtlich sind verschiedene Carbenoid-Species für die beiden Reaktionen verantwortlich, die in vorbestimmtem Maß ablaufen. Die Ausbeuten an den homo-

logenen Alkylbromiden werden neu bestimmt und mit einer verbesserten geometrischen Progression übereinstimmend gefunden.

16. Auch im System tert.-Butyllithium/Bromchlormethan sind Homologisierung und Methylenierung nicht-konkurrierende Reaktionswege. tert.-Butyllithium wird im Vergleich zu n-Butyllithium von Chlormethylolithium in geringerem Maß homologisiert.
17. Das System Phenyllithium/Bromchlormethan liefert die homologen ω -Phenyl-alkylbromide, deren erste drei Glieder identifiziert wurden.
18. n-Butyllithium reagiert mit 2,2-Dibrompropan zu 2-Brom-2-lithium-propan, das mit Cyclohexen in Diethylether 7,7-Dimethylnorcaran liefert und n-Butyllithium homologisiert; die ersten beiden homologen Alkylbromide werden nachgewiesen. Neben dem erwarteten tertiären Bromid (2-Brom-2-methylhexan) werden als erstes Homologes auch noch ein sekundäres und ein primäres Isomeres gefunden, deren Bildung noch nicht ganz klar ist.
19. 1,1-Dibrom-ethan und n-Butyllithium in Hexan liefern mit Cyclohexen wenig 7-Methyl-norcaran.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W.v.Doering, R.G. Guttery, R.G.Laughlin und N.Chaudhuri,
J.Amer.Chem.Soc. 78, 3224 (1956); W.v.Doering und P.LaFlamme,
J.Amer.Chem.Soc. 78, 5447 (1956).
2. P.S.Skell und R.C.Woodworth, J.Amer.Chem.Soc. 78, 4496
(1956); 81, 3383 (1959).
3. J.U.Nef, Liebigs Ann.Chem. 298, 202 (1897).
4. H.E.Simmons und R.D.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5323 (1958);
81, 4256 (1959).
5. siehe Lit. 6 - 16.
6. L.Friedman und J.G.Berger, J.Amer.Chem.Soc. 83, 492 (1961).
7. G. Wittig und F. Wingler, Chem.Ber. 97, 2139 (1964).
8. G. Wittig und K. Schwarzenbach, Liebigs Ann.Chem. 650, 1 (1961).
9. G. Wittig und F. Wingler, Chem.Ber. 97, 2146 (1964).
10. D. Seyferth, M.A. Eistert und L.J. Todd, J.Amer.Chem.Soc. 86,
121 (1964).
11. H. Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 656, 1, 15 (1962).
12. W.T. Miller Jr. und C.S.Y. Kim, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5008 (1959);
86, 2089 (1964).
13. Eu. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, Fortschr. chem. Forschung 7,
128 (1966).
14. N. Kawabata, M. Naka und S. Yamashita, J.Amer.Chem.Soc. 98,
2676 (1976).

15. R.T. Conlin, P.P. Gaspar, R.H. Levin und M. Jones Jr.,
J.Amer.Chem.Soc. 94, 7165 (1972).
16. J. Kottwitz und H. Vorbrüggen, Synthesis 10, 636 (1975).
17. G.L. Closs und L.E. Closs, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4996 (1959);
82, 5723 (1960); 87, 4270 (1965); G.L. Closs und J.J. Coyle,
J.Amer.Chem.Soc. 84, 4350 (1962).
18. G.L. Closs und R.A. Moss, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).
19. E.J. Corey und M. Chaykovsky, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1353 (1965);
84, 867 (1962); H.J. Bestman, Angew.Chem. 77, 850 (1965).
20. a. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, Verlag
Chemie Weinheim-Bergstraße (1969); b. W. Kirmse, Carbene
Chemistry, Academic Press New York - London (1964); c. H.E.
Simmons, T.L. Cairns, S.A. Vladuchick und C.M. Hoiness, Organic
Reactions, Vol. 20 (1973), John Wiley a. Sons New York - London -
Sydney - Toronto; d. J. Furukawa und N. Kawabata, Organometallic
Chemistry, Vol. 12, Academic Press, New York - London.
21. A.W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press New York - Lon-
don (1966), S. 328.
22. S. Patai und Z. Rappoport, The Chemistry of Alkenes, Heraus-
geber: S. Patai, Interscience Publishers, London - New York -
Sydney 1964, S. 469.
23. K. Ziegler und H.G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 185 (1950).
24. W. Kirmse und B.v. Wedel, Liebigs Ann.Chem. 666, 1 (1963).
25. U. Burger und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 35, 3049, 3053,
3057 (1970).

26. L. Friedman, R.J. Honour und J.G. Berger, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4640 (1970).
27. L. Hellerman und M.D. Newman, J.Amer.Chem.Soc. 54, 2859 (1932); R.CH. Freidlina, A.N. Nesmejanov und F.A. Tokarewa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2019 (1936); D. Seyferth, Chem. Reviews 55, 1155 (1955).
28. H. Hoberg, Angew.Chem. 73, 114 (1961).
29. D. Seyferth, R.M. Turkel und M.A. Eistert, L.J. Todd, J.Amer. Chem.Soc. 91, 5027 (1969).
30. F.D. Mango und J. Dvoretzky, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1654 (1966).
31. W. Kirmse, M. Kapps und R.B. Hager, Chem.Ber. 99, 2855 (1966).
32. W.R. Moser, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1135 (1969).
33. C.E. Castro und W.C. Kray Jr., J.Amer.Chem.Soc. 88, 4447 (1966).
34. P.W. Jolly und R. Pettit, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5044 (1966).
35. E. LeGoff, J.Org.Chem. 29, 2048 (1964).
36. J.M. Denis, C. Girard und J.M. Conia, Synthesis 549 (1972).
37. E.P. Blanchard, D.C. Blomstrom und H.E. Simmons, J.Organometal. Chem. 3, 97 (1965).
38. J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron Lett. 3353 (1966).
39. J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron 24, 53 (1968).
40. J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron Lett. 31, 3495 (1968). J. Nishimura, N. Kawabata und J. Furukawa, Tetrahedron 25, 2647 (1969).

41. D. Seyferth, S.B. Andrews und R.L. Lambert, J.Organometal.Chem. 37, 69 (1972).
42. D. Seyferth und D. Dagani, J.Organometal.Chem. 104, 2, 145 (1976).
43. a. G. Köbrich und R.H. Fischer, Chem.Ber. 101, 3208 (1968); 99, 1776 (1966); Tetrahedron 24, 4343 (1968).
44. W. Schlenk und W. Schlenk Jr., Chem.Ber. 62, 920 (1929).
45. G. Emschwiller, C.R.Hbd.Seances Acad.Sci. 188, 1555 (1929).
46. C. Faveau, Y. Gault und F.G. Gault, Tetrahedron Lett. 3149 (1967).
47. S. Miyano, T. Ohtake, H. Tokumasu und H. Hashimoto, Kagaku Kaishi, Nippon 381 (1973), zit. in Chem.Abstr. 78, 159784 r (1973).
48. G. Wittig und K. Schwarzenbach, Angew.Chem. 71, 652 (1959).
49. S. Sawada und Y. Inouye, Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 2669 (1969).
50. N. Kawabata, S. Noda und S. Yamashita, Bull.Chem.Soc.Japan 45, 2580 (1972).
51. A. Wurtz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 20, 815 (1887).
52. F.J. Weigert, M. Winokur und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1566 (1968).
53. I.E. Paleeva, N.I. Sheverdina, L.V. Abramova und K.A. Kocheshkov, Doklady Akad. SSSR 159, 609 (1964), engl.: 1230, zitiert in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/2a, S. 635, Stuttgart 1973.

54. G. Wittig, F.J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann.Chem. 571, 167 (1951).
55. D.S. Matteson und R.W.H. Mah, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2599 (1963); J.Org.Chem. 28, 2171 (1963).
56. J. Hooz und S. Linke, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5936, 6891 (1968).
57. H.C. Brown, Organic Synthesis via Boranes, Wiley a. Sons, New York, 1975.
58. H.C. Brown, Plenary Lecture for IUPAC Congress, Jerusalem 1975.
59. H. Gilman und F.K. Cartledge, J.Organometal.Chem. 2, 447 (1964).
60. T. Chaudron et al. C.R.Hebd.Deances Acad.Sci. Ser. C 270, 559 (1970).
61. M.H. Abraham, J.A. Hill, J.Organometal.Chem. 7, 23 (1967).
62. G. Wittig, F. Wingler, Liebigs Ann.Chem. 656, 18 (1962).
63. H. Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 703, 1 (1967).
64. E. Weiss, R. Wolfrum, Chem.Ber. 101, 35 (1968).
65. P. Hein, F.A. Segitz, Z.anorg.Ch. 158, 153 (1962); G. Jander, L. Fischer, Z.El.Ch. 62, 971 (1958); W. Strohmeier, F. Seifert, Z.El.Chem. 63, 684 (1959); W. Strohmeier, K. Nützel, Z.El.Ch. 59, 538 (1955).
66. Zur Klassifizierung der Lösungsmittel in s-Donatoren (z.B. Cyclohexen), n-Donatoren (z.B. Ether) und π -Donatoren (z.B. Benzol) siehe G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.
67. E. Frankland, Liebigs Ann. 111, 62 (1859).
68. K.H. Thiele, Z.anorg.Chem. 319, 184 (1962).

69. K.H. Thiele, z.anorg.Chem. 322, 71 (1963); 325, 156 (1963).
70. M.H. Abraham und P.H. Rolfe, J.C.S.Chem.Comm. 325 (1965)
Übersicht: Lit. 71, dort S. 661 ff. und 805 ff.
71. K. Nützel in Hoben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/2a, S. 589, Stuttgart 1973.
72. M.H. Abraham, P.H. Rolfe, J. Organometal.Chem. 8, 395 (1967).
73. Lit. 71, dort S. 647.
74. H. Rau, Dissertation Universität Magdeburg, 1966 zitiert in
Hoben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/2a,
S. 589 (1973).
75. Lit. 20c, dort S. 8.
76. J. Boersma, I.G. Noltes, Tetrahedron Lett. 108 (1966).
77. W. Strohmeier, K. Hümpfner, K. Miltenberger, F. Saifert
Z.El.Chem. 63, 537 (1959).
78. P.H. Lewis, R.E. Rundle, J.Chem.Phys. 21, 986 (1953).
79. N.S. Ham, E.A. Jeffery, T. Mole, unpublished results, zitiert
in Progress in NMR-spectroscopy, Vol. 4, S. 156, Pergamon
Press Oxford 1969.
80. G. Fraenkel, S.H. Yu, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6658 (1974).
81. M.J. Albright, W.M. Butler, T.J. Anderson, M.D. Glick und
J.P. Oliver, J.Amer.Chem.Soc. 98, 3995 (1976).
82. H.B. Charman, E.D. Hughes, C.K. Ingold, J.Chem.Soc. 1121 (1961).
83. E.P. Blanchard, H.E. Simmons, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1337 (1964).
84. L.Y. Goh und S.H. Goh, J.Organometal.Chem. 23, 5 (1970).

85. M.H. Abraham, P.H. Rolfe, J.C.S.Chem.Comm. 325 (1965).
86. G. Köbrich, R.H. Fischer, Tetrahedron 24, 4343 (1968).
87. U. Burger, Dissertation München 1970.
88. S. Miyano, K. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 892 (1973).
89. S. Miyano, H. Hashimoto, J.C.S.Chem.Comm. 1418 (1971).
S. Miyano, S. Yamashita, H. Hashimoto, Bull. Chem.Soc.Jap. 45,
1946 (1972).
90. z.B. A.A. Frost, R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1964), S. 41.
91. J.W. Sprauer, J.H. Simons, J.Amer.Chem.Soc. 64, 648 (1942);
W.H. Pearlson, J.H. Simons, J.Amer.Chem.Soc. 67, 352 (1945).
92. J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata, H. Kitayama, Tetrahedron 27, 1799 (1971).
93. C.W. Haigh, Ann.Rep. NMR-Spectroscopy 4, 311 (1971).
94. K.M. Crecely, V.S. Watts, J.H. Goldstein, J.molecul. Spectr. 30, 184 (1969).
95. E.C. Ashby, J. Laemmle, H.M. Neumann, J.Amer.Chem.Soc. 94, 5421 (1972).
96. D. Seyferth, R.M. Turkel, M.A. Eistert, L.J. Todd, J.Amer. Chem.Soc. 91, 5027 (1969).
97. W.G. Dauben, G.H. Berezin, J.Amer.Chem.Soc. 85, 468 (1963).
98. E.C. Ashby, M.B. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4363 (1964).

99. G. Zweifel, G.M. Clark, C.C. Whitney, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1305 (1971).
100. C.P. Casey, T.J. Burkhardt, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5833 (1973)
C.P. Casey, T.J. Burkhardt, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7808 (1974).
101. E.O. Fischer, Angew.Chem. 86, 651 (1974),
E.O. Fischer, K.H. Dötz, Chem.Ber. 105, 1356 (1972)
E.O. Fischer, K.H. Dötz, Chem.Ber. 105, 3966 (1972)
E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964)
E.O. Fischer, A. Maasböl, Chem.Ber. 100, 2445 (1967)
E.O. Fischer, A. Riedel, Chem.Ber. 101, 156 (1968).
102. M. Jones, R.A. Moss in "Carbenes", Vol. I, Wiley 1973.
103. H.E. Simmons, E.P. Blanchard, R.D. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1347 (1964)
104. R.C. Neuman, Tetrahedron Letters (London) 2541 (1964).
105. J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata, T. Fujita, Tetrahedron 26, 2229 (1970).
106. P. Turnball, K. Syhora, J.H. Fried, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4764 (1966).
107. S. Miyano, M. Hida, H. Hashimoto, J.Organometal.Chem. 12, 263 (1968).
108. H. Hashimoto, M. Hida, S. Miyano, J.Organometal.Chem. 10, 518 (1967).
109. L.P. Harrison, R.J. Rawsen, R. Turnbull, J.H. Fried, J.Org.Chem. 36, 3515 (1971).
110. F. Bertini, P. Grasselli, G. Zucchini, G. Cainelli, Tetrahedron (London) 26, 1281 (1970).

111. D.S. Matteson, P.K. Jesthi, J.Organometal.Chem. 110, 25 (1976).
112. E. Krause und A.v.Grosse in: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen; Borntraeger, Berlin 1937.
113. D.B. Miller, Tetrahedron Lett. 17, 989 (1964).
114. V.R. Magnuson und G.D. Stucky, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2548 (1969).
115. E.A. Jeffery, T. Mole, J.K. Saunders, Australian J.Chem. 21, 649 (1968).
116. M. Ort und E.H. Mottus, J.Organometal. Chem. 50, 47 (1973).
117. H. Lehmkuhl und R. Schäfer, Tetrahedron Lett. 21, 2315 (1966).
118. W.L. Dilling und F.Y. Edamura, J.C.S.Chem.Comm. 183 (1967); Tetrahedron Lett. 587 (1967).
119. G.L. Closs, J.Amer.Chem.Soc. 84, 809 (1962).
120. P. West und R. Waack, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4395 (1967); T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bafus und J.A. Ladd, J.Amer.Chem. Soc. 86, 2135 (1964); H.L. Lewis, T.L. Brown, J.Amer.Chem. Soc. 92, 4664 (1970); D. Margerison, J.P. Newport, Trans. Faraday Soc. 92, 4640 (1970).
121. J.F. Eastham und G.W. Gibson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2171 (1963).
122. K.G. Taylor und J.Chaney, J.Amer.Chem.Soc. 98, 4158 (1976).
123. Kuang S. Chen, F. Bertini und J.K. Kochi, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1340 (1973).
124. L.D. McKeever und R. Waack, J.C.S.Chem.Comm. 750 (1969); L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran und E.B. Baker, J.Amer. Chem. Soc. 90, 3244 (1968); 91, 1057 (1969).

125. T.L. Brown, L.M. Seitz und B.Y. Kimura, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3245 (1968).
126. E. Weiss und E.A.C. Lucken, J.Organometal.Chem. 2, 197 (1964).
127. G.E. Hartwell und T.L. Brown, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4625 (1966); M.Y. Darensbourg, B.Y. Kimura, G.E. Hartwell und T.L. Brown, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1236 (1970).
128. K.C. Williams und T.L. Brown, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4134 (1966).
129. M. Schlosser in Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer Verlag, S. 129, Berlin 1973.
130. B.J. Herold und P.P. Gaspar, Fortschr.Chem.Forsch. 5, 89 (1965).
131. G. Wittig und H. Witt, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 74, 1474 (1941).
132. H.R. Ward und R.G. Lawler, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5518 (1967); H.R. Ward, R.G. Lawler und R.A. Cooper, J.Amer.Chem.Soc. 91, 746 (1969); A.R. Lepley und R.L. Landau, J.Amer.Chem.Soc. 91, 748 (1969); A.R. Lepley, J.Amer.Chem.Soc. 91, 749 (1969); J.C.S. Chem.Comm. 64 (1969); H.R. Ward, R.G. Lawler und T.A. Marzilli, Tetrahedron Lett. 521 (1970).
133. A. Schloßer Dissertation München 1976.
134. Maeckin et al., J.Pharm. Pharmacol. 11, 540, 544 (1959)
Buck et al., J.Inst.Petr. 34, 351 (1948).
135. A. Cornu, R. Massot in Compilation of mass spectral data, Vol. 1 - 2, Heyden (London) 1975.
136. M. Spitteller und G. Spitteller, Massenspektren-Sammlung, Springer (Wien) 1973.

137. Übersicht: Lit. 129, dort S. 8.
138. S. Winstein, S. Smith und D. Darwisch, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5511 (1959).
139. W. Glaze und R. West, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4437 (1960).
140. T.L. Brown, Pure Appl. Chem. 23, 447 (1970).
141. R. Waack, M.A.Doran und E.B. Baker, J.C.S.Chem.Comm. 1291 (1967).
142. K. Ziegler und H. Colonius, Liebigs Ann.Chem. 479, 135 (1930).
143. A.I. Shatenstein, E.A. Kovrizhnykh und V.M. Basmanova, Kinetica i Kataliz, 7, 953 (1966).
144. J.F. Eastham und G.W. Gibson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2171 (1963),
W. Glaze und R. West, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4437 (1960),
F.S. Dyachkovskii und A.E. Shilov, Russ.J.Gen.Chem. 33, 400 (1963).
145. R.L. Hatch und P.D. Gardner, J.C.S.Chem.Comm. 1019 (1967).
146. R. Kaiser in Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, S. 117, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
147. L. Onkiehong, Dissertation Universität Eindhoven 1960; zitiert nach Lit. 146.
148. M.S. Kharasch, W.S. Zimmt, W. Nudenberg, J.Org.Chem. 20, 1430 (1955).
149. R.C. Neuman Jr., J.Org.Chem. 31, 1857 (1966).
150. K. Griesbaum, W. Naegele, G.G. Wanless, J.Amer.Chem.Soc. 20, 3151 (1965).

151. K.C. Brannock, J.Org.Chem. 25, 258 (1960).
152. F. Hamer, R. Rathbone, J.Chem.Soc. (London) 597 (1945).
153. E.LeGoff, J.Org.Chem. 29, 2048 (1964).
154. Houben-Weyl: Methoden der Org.Chemie, Bd. I/2, S. 238 und 334, Stuttgart 1959.
155. H. Gilman, A.H. Haubein, J. Amer.Chem.Soc. 66, 1515 (1944).
156. Eu. Müller, D. Ludsteck, Chem.Ber. 87, 1887 (1954),
K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, Z.anorg.Ch. 282, 345 (1955).
157. D.E. Applequist, D.F. O'Brien, J.Amer.Chem.Soc. 85, 755 (1963).
158. G. Wittig, E. Benz, Chem.Ber. 91, 879 (1958).
159. C.R. Noller, J.Amer.Chem.Soc. 51, 597 (1929).
160. s. Lit. 53.
161. G.F. Reynolds, R.E. Dessy, H.H. Jaffé, J.Org.Chem. 23, 1217 (1958).
162. H. Normant, Bull.Soc.Chim. (France) 728 (1957).
163. D.J. Foster, E. Tobler, Chem.Abstr. 59, 10119 (1963).
164. J. Strating, H.J. Backer, Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 55, 911 (1936).
165. R.J. Fessenden, M.D. Coon, J.Med.Chem. 8 (5), 604 (1965).
166. E.M. Gutman, W.J. Hickingbottom, J.Chem.Soc. 3344 (1951).
167. s. Lit. 134.
168. C.M. Hsueh und C.S. Marvel, J.Amer.Chem.Soc. 50, 855 (1928).

169. V. Grignard, Compt. rend. 138, 154 (1904).
170. R.C. Huston, D.L. Bailey, J.Amer.Chem.Soc. 68, 1382 (1946).
171. Lit. 154, dort Band V/3, S. 898.
172. P.L. Creger, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2500 (1967).
173. B.C. Saunders, G.J. Stacey, J.Chem.Soc. (London), 1777 (1948).
174. Van Risseghem, Bl. Soc. Chim. Belg. 35, 330 (1927).
175. Varma, Srinivasan, J. Indian Chem.Soc. 13, 189 (1936).
176. D.L. Dorrough, H.B. Glass, T.L. Greham, G.B. Malone, E.E. Reid, J.Amer.Chem.Soc. 63, 3100 (1941).

Lebenslauf

Am 4. November 1944 wurde ich als Sohn des Hoteliers Karl Schmid und seiner Ehefrau Luise, geb. Adler, in Ravensburg geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Ravensburg von 1951 - 1955 trat ich 1955 in die Oberrealschule in Illertissen über und erwarb im Juli 1964 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1964/65 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie und legte dort im Oktober 1967 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1971 - nach einer Unterbrechung meines Studiums von Februar 1970 bis September 1970 - den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab.

Seit Mai 1971 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Von Oktober 1973 war ich wissenschaftliche Hilfskraft; seit November 1973 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

